Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

I. Ueber partielle Racemie
II. Benzophenon-o-sulfosäure und einige ihrer Homologen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Freitag, den 21. Juni 1901, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Carl Krannich

Assistent an der agriculturchemischen Versuchsstation der Landwirtschaftskammer.

Opponenten:

Herr **Hans Frese,** Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau.

Herr cand. phil. **Carl Andree.**

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1901

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0019

Vorliegende Arbeit wurde im Winter-Semester 1899/1900 und im Sommer-Semester 1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für das mir bewiesene Wohlwollen und für die Anregung und bereitwillige Unterstützung bei Ausführung der nachstehenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ueber partielle Racemie.

Seitdem Liebig und Wöhler[1]) nachgewiesen haben, dass der Cyansäure und der Knallsäure trotz ihrer grossen Verschiedenheit dieselbe Zusammensetzung zugeschrieben werden muss, hat die chemische Forschung die Zahl solcher, nach Berzelius' Vorschlag[2]), als isomer bezeichneter Körper von Jahr zu Jahr vermehrt, und besonders der rastlosen Arbeit auf dem Felde der Synthese ist es zu danken, dass ihre Anzahl heute schon fast ins Unermessliche gewachsen ist.

Eine oberflächliche Betrachtung dieser isomeren Körper schon zeigt, dass die Fälle der Isomerie durchaus nicht alle derselben Art sind. Es finden sich Abstufungen von Körpern von absolut chemischer Verschiedenheit bis zu solchen von rein physikalischen Differenzen. Während z. B. Essigsäure und Traubenzucker durchaus verschieden sind, treten uns in Fumar- und Maleïnsäure schon verhältnissmässig ähnliche Körper entgegen, die sich durch Energiezufuhr ineinander umwandeln lassen; beim Schwefel und Benzophenon kennen wir je zwei isomere Formen, die chemisch identisch sind und sich nur durch physikalische Eigenschaften unterscheiden.

Es liegt infolgedessen nahe eine Teilung zu machen zwischen physikalischer und chemischer Isomerie, obwohl eine ganz scharfe Unterscheidung zwischen physikalischem und chemischem Vorgange ausserordentlich schwer ist[3]).

[1]) Ann. chim. phys. 24,294; 25,288; J. Ber. 12,63. — [2]) Pogg. Ann. 19,305. — [3]) W. Nernst Die Ziele der physikalischen Chemie. Göttingen 1896.

An Körperformen, die im Verhältnis einer physikalischen Isomerie stehen, muss die Forderung gestellt werden, dass ihre Einzelmolekeln identisch sind, und es giebt in der That eine grosse Anzahl von Substanzen, die dieser Forderung genügen. Die Erscheinung, dass derselbe Körper in physikalisch verschiedenen festen Formen auftreten kann, bezeichnet man im allgemeinen als Polymorphie. Bei Elementen bedient man sich der Bezeichnung Allotropie. Nur bei organischen Verbindungen ist allein noch der umfassende Begriff „physikalische Isomerie“ geblieben. Für die Ursache der physikalischen Isomerie giebt Zincke folgende Erklärung[1]): „Die in jeder Beziehung identischen Moleküle sind nach verschiedenen Gesetzen orientiert oder sie sind zu Molekularaggregaten verschiedener Grösse vereinigt.“

Zuerst beobachtet wurde diese Isomerie von Mitscherlich[2]) beim Schwefel, der in zwei verschiedenen Formen, als rhombischer und monokliner Schwefel krystallisiert. Beide Modifikationen sind bei 96° beständig, und bei dieser Temperatur geht eine in die andere über.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei dem ersten genauer studierten Beispiele von physikalischer Isomerie organischer Körper, bei dem Benzophenon[3]). Die metastabile Form bildet sich hier stets nur aus dem Schmelzflusse und ist leicht geneigt unter Wärmeabgabe in die gewöhnliche rhombische Form überzugehen. Letztere in festem Zustande in die labile Modification überzuführen, ist dagegen nicht möglich. Sie schmilzt beim Erwärmen, ohne vorher eine Umwandlung zu erleiden.

Die beiden angeführten Beispiele sind je für eine grosse Reihe von Körpern typisch, und sind die vom Typus des Schwefels als enantiotrop, die von dem des Benzophenons als monotrop bezeichnet worden. Die Zugehörigkeit zur einen oder andern Gruppe ist offenbar von der gegenseitigen Lage von Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt abhängig. Bei

---

[1]) Ann. 182, 244. — [2]) Ann. Chim. Phys. 19, 415. — [3]) Ann. 159, 379; B. 4, 578.

Körpern, deren Schmelzpunkt höher als die Umwandlungstemperatur liegt, treten die Erscheinungen wie beim Schwefel ein, bei denen der Schmelzpunkt niedriger liegt, tritt vor der Umwandlung Verflüssigung ein. Der Umwandlungspunkt ist wie beim Benzophenon nicht zu erreichen.

Die chemische Isomerie beruht im Gegensatze zur physikalischen auf der Verschiedenheit der chemischen Moleküle der isomeren Körper. Sie kann herbeigeführt werden durch verschiedene Grösse des Moleküls, man nennt sie dann chemische Polymerie, oder durch verschiedenen Bau des Moleküls. Man spricht dann von chemischer Metamerie.

Die Polymerie zeigt in sich eine Abstufung von grosser zu geringer Verschiedenheit, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist.

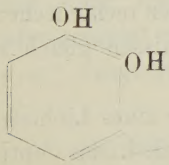
1.	CH_2O	$C_2H_4O_2$	$C_6H_{12}O_6$
	Formaldehyd	Essigsäure	Traubenzucker
2.	C_2H_2	C_6H_6	
	Acetylen	Benzol	
3.	$CONH$	$C_3O_3N_3H_3$	
	Cyansäure	Cyanursäure	
4.	C_2H_4O	$(C_2H_4O)_3$	
	Aldehyd	Paraldehyd	

Die Metamerie kann bedingt sein durch:

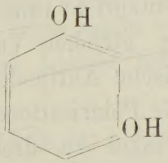
1. Strukturverschiedenheit, z. B.

$CH_3 - CH_2 - OH$	$CH_3 - O - CH_3$
Äthylalkohol	Methyläther

2. verschiedene Stellung eines oder mehrerer Atome oder Atomcomplexe z. B.



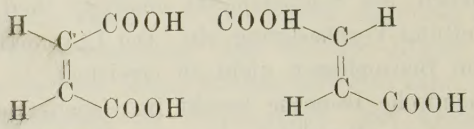
Brenzkatechin



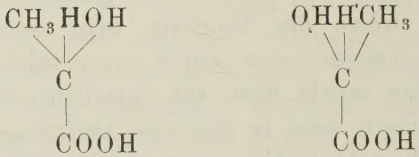
Resorcin

Hydrochinon

3. geometrisch verschiedene Anordnung der Gruppen im Molekül z. B.



Maleïnsäure Fumarsäure



Rechts- und Linksmilchsäure.

Diese Stereo- oder Raumisomerie wird eingeteilt in optische und geometrische Isomerie. Da nun erstere Art ebenfalls durch verschiedene Anordnung der Atome bedingt ist, scheint die Teilung der Raumisomerie in Isomerie infolge

1. eines asymmetrischen C-Atomes
2. einer Äthylenbindung
3. der Bindung C = N

vor der oben genannten den Vorzug zu verdienen.

Die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzenden stereoisomeren Körper, mit denen ich mich nur noch im Nachfolgenden beschäftigen möchte, zeichnen sich durch die Fähigkeit aus in flüssiger Form die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Sie werden deshalb als optisch aktiv oder circularpolarisierend bezeichnet, und zwar sind die optisch aktiven Körper je nach der Richtung, in welcher der polarisierte Lichtstrahl abgelenkt wird, entweder rechts- oder linksdrehend. Es entspricht immer einer rechtsdrehenden Modification eine unter gleichen Verhältnissen gleich stark linksdrehende, ihre optische Antipode.

Die Eigenschaft, die Polarisationsebene eines Lichtstrahls um einen gewissen Winkel zu drehen, d. i. das optische Drehungsvermögen, wurde 1811 von Arago an Quarzplatten

entdeckt. Fresnel, von dem der Ausdruck „Circularpolarisation“ zuerst gebraucht wurde, gab 1823 eine Theorie dieser Erscheinungen[1]).

Diese gründet sich auf die Annahme, dass im Quarz eine Art von Doppelbrechung auftritt, durch welche das in den Krystall eintretende circularpolarisierte Licht in zwei Strahlen geteilt wird, die sich in schraubenförmigen Bahnen fortpflanzen, der eine in einer Rechts- der andere in einer Linksdrehung. Beim Austritt vereinigen sich wieder die beiden circularpolarisierten Strahlen zu einem linearpolarisierten, dessen Schwingungsebene der ursprünglichen gegenüber eine andere geworden ist, wenn die beiden circularpolarisierten Strahlen sich durch das Medium mit verschiedener Geschwindigkeit bewegt haben; und zwar hat sie sich nach rechts gedreht, wenn der sich rechtswindende Strahl die grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit hatte und umgekehrt. Die Existenz zweier Strahlen konnte von Fresnel und Stefan nachgewiesen werden[2]).

1831 wurde von Herschel eine mit dem optischen Drehungsvermögen Hand in Hand gehende Flächenausbildung an den Quarzkrystallen beobachtet, obgleich wohl erst Pasteur vollkommen erkannte, dass alle die Polarisationsebene des Lichtes drehenden Körper die Eigentümlichkeit besitzen in gewendeten Formen zu krystallisieren, dass also die Krystalle der entsprechenden Antipoden sich wie Bild zu Spiegelbild verhalten und so die mit „Enantiomorphie“ bezeichnete Eigenschaft haben.

Der bei den aktiven Quarzkrystallen beobachtete Zusammenhang der Drehungsrichtung mit dem Auftreten von links- oder rechtshemiëdrischen Flächen hat zu der Vorstellung geführt, dass in diesen Krystallen die Teilchen im Sinne einer nach rechts- oder linksgewundenen Schraube an einander gelagert seien. Diese schon von Pasteur und Rammelsberg[3]) ausgesprochene Ansicht hat eine grosse Wahrschein-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. I. 28, 147. — [2]) Pogg. Ann. 124, 623. — [3])Recherches sur la dissymétrie moléculaire. 25; B. 2, 31.

lichkeit erhalten durch die Beobachtung von Reusch[2]), dass eine Säule von Glimmerblättern, die so übereinander geschichtet sind, dass der Hauptschnitt eines jeden gegen den des vorhergehenden um denselben Winkel gedreht ist, genau wie ein aktiver Krystall den durchgehenden polarisierten Lichtstrahl abzulenken vermag und zwar entgegengesetzt der Windungsrichtung, in der der Aufbau vollzogen ist.

Die gleichen Erscheinungen wie beim Quarz wurden bald an einer ganzen Reihe von Substanzen beobachtet. Die optische Aktivität erwies sich bei ihnen an den krystallisierten Zustand gebunden. Beim Lösen oder Schmelzen, also beim Ueberführen in den amorphen Zustand verlieren sie diese Eigenschaft vollständig.

Anders liegen die Verhältnisse bei Körpern, die auch oder nur wie die Weinsäure im flüssigen Zustande circularpolarisierend sind.

Die von Biot[1]) und später von Gernez[3]) angestellten Versuche, aus welchen das Bestehenbleiben des Drehungsvermögens dieser Substanzen im Dampfzustande hervorgeht, haben erwiesen, dass bei ihnen die optische Aktivität von der Anordnung der Atome im Molekül herrührt, also eine Eigenschaft des Moleküls ist. Biot hat diese Art optischer Aktivität mit dem Namen „molekulare Rotation“ belegt.

Die Drehung der Flüssigkeiten wurde bei der Weinsäure unter den ersten Beispielen der Cirkularpolarisation fester Körper zugleich mit der des Terpentinöls und des Zuckers von Biot und Seebeck erkannt. Von Mitscherlich[4]) war weiterhin beobachtet worden, dass die mit der Weinsäure gleich zusammengesetzte Traubensäure inaktiv ist, und dass sich dieselben Verhältnisse bei den gut krystallisierenden Natriumammoniumsalzen wiederfinden. Bei der Wiederholung der Versuche Mitscherlich's erhielt Pasteur[5]) beim Verdunsten der Lösung des traubensauren Doppelsalzes

[1]) Pogg. Ann. 138, 628. — [2]) Mém. de l'Acad. 2. 114. — [3]) Ann. scient. 1,1. — [4]) Mon. ber. 1842. — [5]) Pasteur: Recherches sur la dissymétrie moléculaire de produits organiques naturels.

Krystalle von zwei verschiedenen Formen, analog den enantiomorphen Krystallen des Quarzes. Er nannte diese Erscheinung die der „nicht überdeckbaren Hemiëdrie“. Es gelang ihm auch die links- und die rechtsdrehende Modifikation durch Aussuchen zu trennen und in deren Lösungen die vermutete Aktivität zu finden; die beim Vermischen äquimolekularer Mengen wieder zum Verschwinden gebracht wurde. Die Lösung der Krystalle mit den rechtsbefindlichen enantiomorphen Flächen zeigte im Polarimeter eine Rechtsdrehung, die der mit den linksbefindlichen eine Linksdrehung. Aus den beiden verschiedenen Doppelsalzen wurde einerseits rechts- andrerseits linksdrehende Weinsäure erhalten. Damit war zum erstenmal nachgewiesen, das eine aktive Substanz in zwei Formen die eine rechts-, die andere linksdrehend auftreten kann, und dass der entgegengesetzt asymmetrische Charakter der Krystalle der beiden Natriumammoniumsalze auch nach dem Auflösen den Salzmolekülen anhaftet, der sich dann als entgegengesetzt optische Drehung kund giebt. Dies führte Pasteur zu der Annahme, dass die einzelnen Moleküle in Bezug auf Gestalt und Wiederholung identischer Teile sich unterscheiden in symmetrisch gebaute, solche die mit ihrem Spiegelbild in Deckung gebracht werden können, und asymmetrische, nicht mit ihrem Spiegelbilde in Deckung zu bringende. Diese letzteren zeigen optische Aktivität. In Bezug auf die Traubensäure und die beiden Weinsäuren sagt Pasteur[1]):

„Les atomes de l' acide (tartrique) sont ils groupés suivant les spries d'un hélice dextrosum, ou placés aux sommets d'un tétraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel au tel assemblage dissimétrique déterminé? Nous ne saurions repondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l' objet d'un doute, c'est qu' il ya groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à l' image non superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l' acide gauche

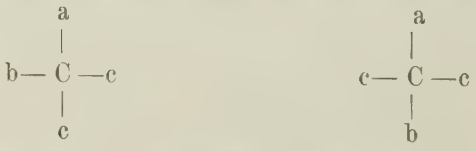
[1]) loc. cit. 25.

realisent précisement le groupement dissymétrique inverse de celui-ci".

Dieser geniale Gedanke Pasteurs, dem die Einführung des Begriffs „der molekularen Asymmetrie" zu verdanken ist, konnte erst fruchtbar werden, nachdem für eine grosse Zahl organischer Verbindungen die chemischen Konstitutionsformeln festgestellt worden waren.

Durch seine Untersuchungen über die verschiedenen Milchsäuren wird J. Wislicenus[1]) im Jahre 1869 zu der Ansicht geführt, dass derartig „feinere" Isomerien, wie sie von Pasteur bereits beobachtet worden sind, in räumlichen Lagerungsverhältnissen begründet sein könnten. Vier Jahre später[2]) gelang es ihm, die Strukturidentität der Gährungs- und der Paramilchsäure und zugleich ihr verschiedenes optisches Verhalten festzustellen. Ueber die Isomerie dieser Säuren äussert er sich folgendermassen: „Wird einmal die Möglichkeit gleich zusammengesetzter, strukturidentischer, aber in ihren Eigenschaften etwas abweichender Moleküle zugegeben, so kann dieselbe nicht wohl anders als durch die Annahme erklärt werden, dass die Verschiedenheit ihren Grund nur in einer verschiedenartigen räumlichen Lagerung der in gleichbleibender Reihenfolge mit einander verbundenen Atome habe". Für eine derartige Isomerie schlägt Wislicenus den Namen „geometrische Isomerie" vor. Aber nähere Angaben darüber, wie man sich die räumliche Lagerung der Atome zu denken habe, macht er noch nicht.

Jedenfalls gab die bis dahin übliche Darstellung der vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms in der Ebene keine Klarheit über die beobachteten Isomeriefälle. Bei dieser wäre auch bei Gleichheit zweier Radikale noch die Isomerie



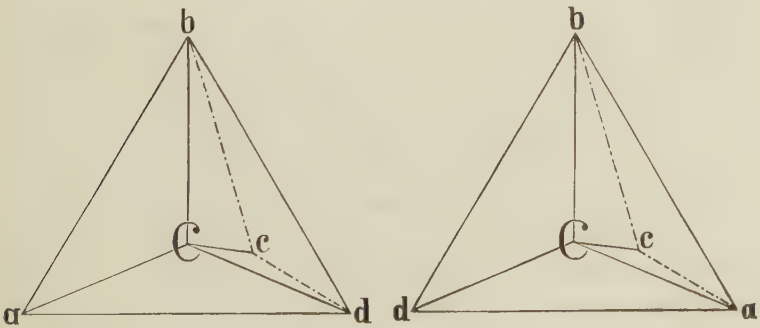
möglich, die aber nirgends gefunden werden konnte.

[1]) B. 2. 550, 620. — [2]) Ann. 167. 343.

Eine befriedigende, allen Thatsachen Rechnung tragende Antwort auf die Frage, wie man sich den Bau der Moleküle, die ein asymmetrisches C-Atom enthalten, zu denken hat, wurde im Jahre 1874 gegeben. Als van't Hoff und Le Bel kurze Zeit hintereinander den Nachweis geführt hatten, dass das Auftreten der optischen Aktivität in einem bestimmten Zusammenhange mit der chemischen Struktur steht, war der Grund für die stereochemische Theorie geschaffen. Immer mehr bestätigen die Erfahrungen den Grundgedanken dieser neuen Theorie, zu welchem van't Hoff[1]) durch die Annahme einer tetraëdrischen Lagerung der Atome, Le Bel[2]) durch die Pasteur'schen Vorstellungen über die molekulare Asymmetrie geführt worden war.

Die Grundzüge dieser van't Hoff-Le Bel'schen Theorie sind:

Die vier Valenzen des C-Atoms sind nach den Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet, in dessen Schwerpunkt das C-Atom liegend gedacht wird. Das entstehende Formelbild hat keine Symmetrieebene mehr, wenn das C-Atom mit seinen vier Valenzen an vier verschiedene Radikale gebunden ist. Verbindungen von der Formel C a b c d treten dann in zwei isomeren Formen auf, die sich wie Bild zu Spiegelbild verhalten. Diese enantiomorphen Molekeln



[1]) Van't Hoff. Lagerung der Atome im Raume. — [2]) Bull (2) 22,337.

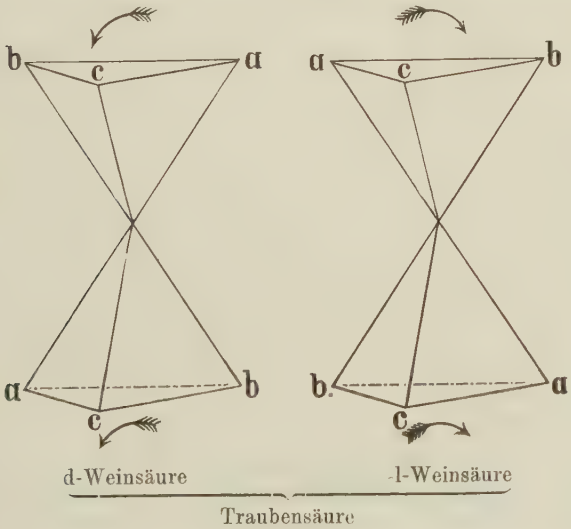
sind zu vergleichen mit den enantiomorphen Krystallen, und die mit verschiedenen Gruppen verbundenen C-Atome werden asymmetrisch genannt. Die optische Aktivität ist bei jeder organischen Verbindung an ein solches asymmetrisches C-Atom gebunden.

Jede Verbindung, die ein asymmetrisches C-Atom enthält, tritt in einer rechts- und einer gleich stark linksdrehenden Modifikation auf, von denen sich, wie die Erfahrung gelehrt hat, gleiche Mengen zu einer optisch inaktiven Verbindung, dem Racemkörper vereinigen können.

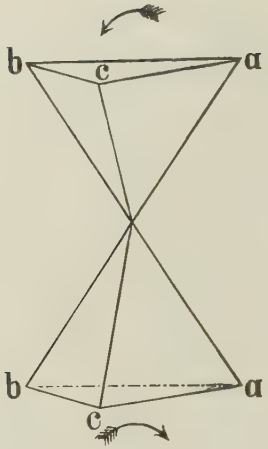
Bei Körpern, die wie die Weinsäure zwei asymmetrische C-Atome besitzen, und deren Moleküle aus zwei gleichen Teilen besteht, tritt ausser den beiden aktiven und der racemischen Form infolge innerer Kompensation noch eine zweite inaktive Form auf. Es ist dies die inaktive Form im eigentlichen Sinne. Bei dem ersten klassischen Beispiele für die Notwendigkeit stereochemischer Hypothesen, bei den Weinsäuren wurde sie von Pasteur[1]) beim Erhitzen von d-weinsaurem Cinchonin auf 70° neben Traubensäure erhalten. Von letzterer unterscheidet sie sich dadurch, dass sie nicht gespalten werden kann. Für das Auftreten einer derartigen Modifikation hatte Pasteur[2]) keine Erklärung und auch der Van't Hoff-Le Bel'schen Theorie wurde von Berthelot[3]) der Vorwurf gemacht, dass sie dem thatsächlich bewiesenen Vorkommen dieser Form nicht Rechnung trage, wenn nicht gar mit ihm im Widerspruch stehe. Berthelot's Bedenken schienen dadurch gerechtfertigt, dass die Existenz einer inaktiven, sog. Mesoform, bei einem Körper mit einem asymmetrischen C-Atome, der Äpfelsäure als erwiesen gehalten wurde. Ein solcher Fall stände allerdings nicht im Einklange mit der Erklärung Van't Hoff's. Diese Äpfelsäure, die inaktiv und nicht spaltbar sein sollte, hatte Pasteur[4]) aus inaktiver Asparaginsäure erhalten und Van't Hoff bemerkt zu Pasteur's Angaben darüber:[5]) „Auf mich macht

[1]) Compt. rend. 37. 163; J. B. 1853. 424. — [2]) B. 17. 1415. — [3]) Bull. 23. 399. — [4]) Ann. Chim. Phys. (3) 34. 46. — [5]) Lag. d. Atome.

die Lektüre der erwähnten Arbeit nicht den Eindruck, als ob jener Gelehrte diese Behauptung besonders verfechten wollte“. Ein Irrtum Pasteur's schien immerhin leicht möglich zu sein, da man aus missglückten Spaltungsversuchen keineswegs auf vollkommene Unspaltbarkeit schliessen kann. Jetzt ist übrigens die Identität der erwähnten Säure mit den auf andere Arten gewonnenen und auch teilweise gespaltenen Aepfelsäuren als erwiesen anzunehmen. Da kein neuer Beweis für das Gegenteil erbracht worden war, ist die Behauptung als gerechtfertigt anzusehn, dass Körper, bei denen eine inaktive nicht spaltbare Form auftritt, neben einer symmetrischen Strukturformel eine gerade Zahl von asymmetrischen C-Atomen besitzen müssen. Beides ist somit nötig für die Möglichkeit ihres Auftretens und trifft zu bei der Mesoweinsäure. Ihre Existenz geht hervor, wenn man die beiden asymmetrischen C-Atome in Tetraëderform zeichnet. Durch Zusammentreten je zweier gleicher Atomkomplexe werden die Bilder der d- und l-Weinsäure gebildet,



während bei dem Zusammentreten der beiden entgegengesetzten Atomkomplexe das Bild der Mesoweinsäure entsteht.



Mesoweinsäure.

Das Auftreten und Verschwinden der optischen Aktivität mit der Bildung und Vernichtung des asymmetrischen C-Atoms wurde schon von Le Bel[1]) erkannt. Angaben über optische Aktivität bei Kohlenstoffverbindungen ohne asymmetrische Moleküle wie sie bei n-Propylalkohol, β-Picolin gemacht wurden, erwiesen sich als unrichtig, und Walden[2]) hat schliesslich gezeigt, dass die Bildung inaktiver Körper aus den aktiven Formen, durch Einführung von Chlor z. B., lediglich auf Racemisierung infolge der hohen Reaktionstemperatur beruht. Bei niederer Temperatur wurde aus aktiver Aepfelsäure aktive Chlorbernsteinsäure und später aus weinsaurem Aethyl, Mandelsäure etc. eine grosse Anzahl chlor- und bromhaltiger Derivate dargestellt, die sämmtlich das optische Drehungsvermögen besassen. Auch war bei einigen Stoffen das letztere wegen seiner Schwäche übersehen worden.

Die Verbindungen mit einem asymmetrischen N-Atome scheinen sich im Allgemeinen nicht der Van't Hoff'schen Theorie zu fügen. Das linksdrehende Isobutylpropyläthyl-

[1]) Bull. (2) 25. 546. — [2]) B. 26 214; 28. 1287.

ammoniumchlorid, das von Le Bel mit Hilfe von Pilzkulturen aus dem inaktiven Körper erhalten worden, ist ausser dessen Salzen fast die einzige bis jetzt bekannte aktive Verbindung des asymmetrischen Stickstoffs geblieben. Die zahlreichen Versuche Ladenburgs besonders, Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs zu spalten, sind bisher ohne Erfolg geblieben. Die durch die molekulare Asymmetrie hervorgerufene Isomerie kennzeichnet sich, wie schon gesagt, dadurch, dass diese Verbindungen in je zwei Antipoden von entgegengesetzt gleichem Drehungsvermögen auftreten, während die meisten übrigen physikalischen Eigenschaften identisch bei diesen Formen sind. Verschiedenheiten sind nur zu bemerken, wo ein Zusammenhang mit dem entgegengesetzt optischen Charakter besteht. Ausser der Enantiomorphie der Krystalle gehört hierher nur noch die Pyroelektricität.

Physiologische Unterschiede der Antipoden wurden schon von Pasteur[1]) bemerkt. Als er in eine Lösung von traubensaurem Ammonium Spuren von Penicillium glaucum brachte, konnte er eine zunehmende Linksdrehung der anfangs inaktiven Lösung im Polarimeter wahrnehmen, bis alle d-Weinsäure von dem Pilze aufgezehrt war. Fernerhin zeigte es sich, dass die meisten Pilze die eine optische Modifikation für ihre Ernährung der anderen vorziehen. Aus dieser Beobachtung ergab sich eine der Spaltungsmethoden von Racemkörpern, eine Methode die wegen des Verlustes der einen Modifikation, der Langsamkeit ihres Verlaufes und des Umstandes, dass die Pilze nach Aufzehrung der einen Modifikation auch die andere nicht verschmähen, keine allgemeine Beliebtheit finden konnte. Indessen üben die verschiedenen Pilzarten keine bestimmte Wahl auf die optischen Antipoden aus. Von dem einen Körper bevorzugen sie die Rechtsform als Nahrung, von dem andern Körper verzehren dieselben Pilze zuerst die Linksform. Eine verschieden starke Giftigkeit z. B. der d- und l-Weinsäure wurde von Chabrié[2]) erwiesen, während sie bei anderen Substanzen,

[1]) Compt. rend. 51, 298. — [2]) Compt. rend. 116, 1410.

wie Ladenburg[1]) beim Coniin gezeigt hat, nicht zu konstatieren ist.

Mehr Verschiedenheit findet sich beim Vergleich der physikalischen Eigenschaften der optisch aktiven Formen mit denen der inaktiven aus Rechts- und Linksform bestehenden racemischen Verbindung. Doch versagt unter Umständen selbst das untrüglichste Kennzeichen der wahren Racemate, nämlich dass dieselben in von denen der aktiven Körper verschiedenen Formen krystallisieren. So war z. B. an der rechtsdrehenden, linksdrehenden und inaktiven Urimidobernsteinsäure kein krystallographischer Unterschied nachzuweisen[2]).

Der Krystallwassergehalt der racemischen Verbindungen ist ohne Regelmässigkeit, grösser, kleiner oder auch gleich dem der Antipoden. Analog verhalten sich die Schmelzpunkte, obgleich in den Fällen, wo der Schmelzpunkt der Racemform gleich hoch oder niedriger, wie der der aktiven Körper gefunden wurde, die Annahme nahe liegt, dass ein äquimolekulares Gemenge der Antipoden die inaktive Form bildet. Die von Pasteur vertretene Ansicht, dass der Schmelzpunkt der Racemform immer höher liegt als der der aktiven Modifikationen, hat sich mit der Zunahme der Kenntnis von Racemverbindungen als falsch erwiesen.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den specifischen Gewichten. Die Bestimmungen von Walden und Liebisch[3]) haben ergeben, dass die Dichte der Racemkörper im allgemeinen grösser ist als die der aktiven Formen. Der umgekehrte Fall zeigte sich bei der Chlor- und Brombernsteinsäure, der Glutamin- und Mandelsäure. Gleiche Dichte wurde beim Carvontribromid gefunden. Eine Dilatation oder Kontraction bei der Bildung von Racemkörpern spricht jedenfalls für eine chemische Vereinigung. Bei Gemischen ist die Dichte als additive Eigenschaft der gleichen Dichten

[1]) Ann. 247. 83. — [2]) Zeitschr. f. Kryst. 20, 619, 621. — [3]) B. 29, 1691; Ann. 286, 139.

der aktiven Isomeren, mit diesen übereinstimmend zu erwarten.

Die Löslichkeit der Racemverbindungen ist in den meisten Fällen geringer als die der aktiven Formen. Beim Zusammengiessen koncentrierter wässriger Lösungen z. B. der beiden Weinsäuren[1]) entsteht ein krystallinischer Niederschlag der Traubensäure. Fast gleiche Löslichkeit zeigen d- und r-Coniin[2]). Bei der Mandelsäure ist die racemische Form leichter löslich als die aktive[3]).

Angesichts der Thatsache, dass die einzelnen physikalischen Eigenschaften allein keinen sichern Schluss zulassen, ob eine inaktive, aus Rechts- und Linksform bestehende Verbindung eine Racemverbindung ist oder nicht, hat man sich veranlasst gesehen, von einem Racemkörper die Erfüllung mehrerer Bedingungen zugleich zu verlangen. Die Beobachtung Wallachs[4]), „Racemische Verbindungen zeigen gern höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit als die Komponenten. Es kann aber auch das Umgekehrte stattfinden" konnte ebenso wenig ein Kriterium für Racemkörper werden wie die Behauptung Walden's[5]). Dieser nennt wahre, racemische Verbindungen alle inaktiven, aus Rechts- und Linksform bestehenden Substanzen, wenn sie eine von der aktiven Form verschiedene Krystallform und verschiedene Dichte besitzen.

E. Fischer[6]), der von einem Racemkörper neben einer Erhöhung des Schmelzpunktes den aktiven Komponenten gegenüber, verschiedenen Krystallwassergehalt und verminderte Löslichkeit fordert, sagt selbst in der Ueberzeugung, dass bei weitem nicht alle Racemkörper alle diese Bedingungen erfüllen, zu dieser seiner Ansicht: „Jedenfalls bleiben trotz der verschiedenen Merkmale eine Reihe von Fällen übrig, wo die Racemie durchaus zweifelhaft ist".

[1]) Recherches sur la dissymetrie moléculaire. Ladenburg 15. — [2]) B. 28, 165. — [3]) B. 16, 1566. — [4]) Ann. 286, 140. — [5]) B. 29, 1707. — [6]) B. 27, 3225.

Ein vollkommen neues und wenigstens bei festen Körpern einwandsfrei anwendbares Kriterium[1]) für Racemkörper wurde fast zu gleicher Zeit von Ladenburg[2]) und Bakhuis-Roozeboom[3]) gegeben. Veranlassung dazu gab die Beobachtung Van't Hoff's, dass die Löslichkeit eines Racemates bei jeder Temperatur, die höher ist als die Umwandlungstemperatur, nicht beeinflusst wird durch Zugabe einer der Komponenten. Diese Methode besteht in der Löslichkeitsbestimmung der inaktiven Form ohne und mit Zugabe einer kleinen Menge einer aktiven Komponente. Zeigt sich eine Differenz in der Löslichkeit, so liegt Racemie vor. Bei gleicher Löslichkeit kann die durch die Komponente hervorgerufene Löslichkeitsverminderung der Racemform durch die Menge der gelösten Komponente kompensiert werden. In diesem Falle spricht die optische Aktivität der Lösung für eine Racemverbindung, während ein äquimolekulares Gemenge von d- und l-Form vorliegt, wenn die Lösung auch nach Zugabe der aktiven Komponente die Ebene des polarisierten Lichtes nicht dreht. Die mit dieser Methode angestellten Bestimmungen[4]) haben sich als sicher und einfach in ihrer Ausführung erwiesen.

Wie die Van't Hoff'sche Theorie lehrt und schon vorher Pasteur selbst Gelegenheit hatte zu beobachten, lassen sich die aktiven Formen aus den racemischen Verbindungen darstellen. Doch war auch der umgekehrte Fall, nämlich die Bildung von Racemkörpern aus einer der aktiven Komponenten schon von Pasteur[5]) bei der Weinsäure beobachtet worden, als er d-weinsaures Cinchonin eine Zeit lang einer Temperatur von 165—169° aussetzte. Die über diese Reaktion anfangs herrschende Ansicht, dass durch Erhitzen die Aktivität vernichtet werde, musste fallen gelassen werden, sobald man die Racembildung erkannt hatte. Damit trat die Ansicht auf, dass eine Umwandlung in die entgegengesetzt drehende Modifikation infolge der durch die Wärme

[1]) B. 32, 2175. — [2]) B. 32, 864. — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 28, 494. — [4]) B. 32, 864; 33, 1082. — [5]) Compt. rend. 37, 163.

gesteigerten Atombewegungen eintritt, bis sich ein Gleichgewichtszustand gebildet hat. Dieser tritt ein, wenn von beiden Antipoden gleiche Mengen vorhanden sind. Eine solche Racemisierung durch Wärme ist ferner bei folgenden aktiven Körpern beobachtet worden: l-Asparaginsäure[1]), d- und l-Mandelsäure[2]), d- und l-Isopropylphenylglycolsäure[3]), d-Camphersäure[4]) u. a. m.

Die Bildung der r-Monobrombernsteinsäure[5]) aus aktiver Aepfelsäure und die der r-Bromvaleriansäure[6]) aus l-Valeriansäure sind auch wohl solche durch hohe Reaktionstemperatur verursachte Racemisierungserscheinungen.

Endlich sei noch erwähnt, dass die Racembildung aus aktiven Stoffen durch Zusatz gewisser Stoffe, wie durch Aetzkali oder Aetznatron bei aktivem Amylalkohol[7]), durch koncentrierte Schwefelsäure bei d-Valeriansäure und Terpenen[8]), durch Barytlösung bei aktivem Leucin[9]) befördert wird.

Dass bei der Bildung asymmetrischer Körper aus symmetrischen, sich beide Komponenten zugleich oder die Racemverbindung bilden, war eine naheliegende Annahme, deren Richtigkeit die Erfahrung durchaus bestätigt hat.

Beim Zusammenbringen gleicher Mengen der optischen Antipoden wird selbstverständlich immer eine inaktive Lösung erhalten. Die Bildung von Racemkörpern, wie sie in der Traubensäure aus d- und l-Weinsäure schon von Pasteur beobachtet worden war, verläuft nicht immer so glatt, wie es anfangs vermutet worden war. Hierbei können Erscheinungen auftreten, die in die Klasse der chemischen Gleichgewichtsvorgänge gehören, die sich durch das Vorhandensein eines bestimmten Temperaturpunktes charakterisieren, bei dessen Ueberschreitung nach der anderen Seite sich ein gegebenes System von Körpern in ein anderes verwandelt.

[1]) B. 17, 2984. — [2]) 16, 2721. — [3]) Gazz. chim. 22, II, 295. — [4]) Compt. rend. 108, 978. — [5]) Ann. 130, 25. — [6]) B 29, 58. — [7]) Zeitschr. phys. Chem. 17, 711. — [8]) Ann. 160, 302. — [9]) 227, 283.

Diese Erscheinungen[1]), welche dem Schmelzen fester Körper vergleichbar sind, fielen zuerst beim Schwefel ins Auge, dessen rhombische Modifikation sich bei Erwärmen bei 96° in die monokline verwandelt. Beim Abkühlen kehrt sich der Vorgang um, doch gelingt es sowohl den rhombischen Schwefel zu überhitzen, als auch den monoklinen zu unterkühlen. In beiden Fällen befinden sich beide Formen in einem labilen Zustande und gehen infolge dessen mehr oder minder schnell in die stabile Form über. Der monokline Schwefel wandelt sich unterhalb 96° einer unterkühlten Flüssigkeit entsprechend in den rhombischen um, und umgekehrt geht der rhombische oberhalb 96° unter Wärmeaufnahme in den monoklinen über. Nur bei 96° können beide Formen neben einander bestehen und es existiert dann zwischen ihnen ein heterogenes Gleichgewicht. Die Gleichgewichtstemperatur für derartig isomere Formen entspricht dann völlig dem Schmelzpunkt und wird als Umwandlungspunkt bezeichnet. Die Analogie zwischen Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt ist übrigens so gross, dass sich beide nach demselben Gesetz ändern[2]). Sie variieren nach derselben Gleichung $\frac{dT}{dp} = \frac{T(v-v')^3)}{\rho}$, in der v und v' die specifischen Volumina der beiden Phasen, ρ die Schmelz- resp. Umwandlungswärme bedeuten.

Wie bei dem Schwefel entweder die eine oder die andere Modifikation, je nach der Temperatur erhalten wird, so kann aus der äquimolekularen Lösung der optischen Antipoden einerseits Bildung einer Racemverbindung andrerseits Zurückbildung des Gemenges der optisch aktiven Formen eintreten. Untersucht sind hier zwei interessante Fälle, die der traubensauren und weinsauren Natriumammonium- und Natriumkaliumdoppelsalze. Beim Verdunsten einer halb mit Natron, halb mit Ammoniak neutralisierten Lösung von

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 19, 415. — [2]) Vant Hoff. Etudes de dynamique hhimique — [4]) Nernst. Theoretisch/ Chemie, II. Aufl. 72.

Traubensäure erhielt Pasteur[2]) getrennte Krystalle des d- und des l-weinsauren Doppelsalzes, während Staedel bei der Wiederholung des Pasteur'schen Versuches öfters die Bildung von Krystallen des r-Natriumammoniumtartrats beobachten konnte. Dieser scheinbare Widerspruch wurde von Scacchi[2]) durch die eingehende Untersuchung des betreffenden Racemats $NaNH_4 \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$ gehoben, aus der hervorging, dass erhöhte Krystallisationstemperatur der Bildung des Doppelracemats förderlich ist, während bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich die enantiomorphen Krystalle der beiden Tartrate entstehen. Wyrouboff[3]) endlich war es vorbehalten nachzuweisen, dass bei 28° eine Umwandlung

$$d(NaNH_4 \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O) \quad l(NaNH_4 \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O) \rightleftarrows r(NaNH_4 \cdot C_4H_4O_6 + H_2O)_2 + 6H_2O$$

in der Lösung erfolgt.

Die analoge Umwandlung des r-Kaliumnatriumtartrats in die beiden Seignettesalze

$$r(KNaC_4H_4O_6 + 3H_2O_4)_2 \quad 2H_2O \rightleftarrows d(KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O) + l(KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O)$$

konnte von Van't Hoff und Goldschmidt[4]) bei etwa — 6° beobachtet werden. Unterhalb dieser Temperatur erwies sich hier das Tartratgemisch als beständig, oberhalb das Racemat.

Ein weiterer Schritt in der Kenntnis dieser Umwandlungserscheinungen zwischen dem Gemenge der Komponenten und dem Racemkörper erfolgte, als Van't Hoff und Deventer[5]) zeigten, dass ein fein gepulvertes Gemisch äquimolekularer Mengen von d- und l-Natriumammoniumtartrat sich plötzlich beim Erhitzen in der Nähe der von Wyrouboff angegebenen Temperatur verändert, indem unter gleichzeitigem Austritt von Wasser die Bildung von Krystallen des Racemats $NaNH_4 \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$ erfolgt, und dass sich beim Abkühlen die teilweise verflüssigte Masse wieder unter Wasseraufnahme in das trockene Gemenge der beiden weinsauren Salze zu-

[1]) B. 11, 1752. [2]) Rend. 1865, 250. [3]) Compt. rend. 102, 627.
[4]) Zeitschr. phys. Chem. 17, 505. [5]) B. 19, 2148.

rückverwandelt. Damit war erwiesen, dass diese Umwandlungserscheinungen nicht an die Lösung gebunden sind.

Van't Hoff war es auch wieder, der gestützt auf die vielfachen Arbeiten seiner Schüler zunächst die bereits erwähnte Analogie dieser Erscheinungen mit den Umwandlungen physikalisch isomerer Formen ineinander und dem Schmelzen fester Körper erwies und dann eine vollkommene Theorie und Gesetze für diese Prozesse aufstellte[1]). Ein principieller Unterschied in den Vorgängen bei organischen und bei anorganischen Körpern war nicht zu finden, obwohl es immerhin auffallen musste, dass bei ersteren die Umwandlung oft ausserordentlich langsam vor sich ging, oder auch mehrere Umwandlungen neben einander verlaufen können, wie es z. B. beim Übergange von Sulfoharnstoff in Rhodanammonium der Fall ist[2]). Im allgemeinen zeigen die Erscheinungen, welche bei dem Entstehen der Racemverbindungen aus den optischen Antipoden und ihrer Spaltung in die Komponenten zu beobachten waren, dieselben Gesetzmässigkeiten wie die bei der Bildung und dem Zerfall von Doppelsalzen.

Auf den Gesetzen dieser Umwandlungserscheinungen basieren auch die bisher bekannten Bestimmungsmethoden für die Umwandlungstemperatur. Es sind dies die von Van't Hoff angegebenen Methoden durch:

1) dilatometrische Bestimmung,
2) Tensionsbestimmung,
3) Löslichkeitsbestimmung,
4) elektrische Bestimmung,
5) thermometrische Bestimmung des Umwandlungspunktes.

Die dilatometrische Methode[3]) beruht auf der Voraussetzung, dass die specifischen Dichten und somit auch die specifischen Volumina vor und nach der Umwandlung verschieden sind. Die Umwandlungstemperatur ist dann durch

---

[1]) J. H. Van't Hoff. Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Übers. von Th. Paul. [2]) loc. cit. 80. [3]) loc. cit, 36.

eine bei ihr auftretende Dilatation oder Kontraktion bestimmt, welche an einem „Dilatometer“ erkennbar ist.“

Von Van't Hoff nur zur Kontrolle anderer Bestimmungen verwendet wurden die Resultate, welche das Studium der Löslichkeitsverhältnisse ergaben[1]). Obgleich ein Zusammenhang von Löslichkeit und Umwandlungstemperatur schon von Wyrouboff vermutet worden war, gelang es ihm nicht denselben nachzuweisen, und es ist wiederum Van't Hoff's Verdienst den Nachweis geführt zu haben, dass im Umwandlungspunkt Doppelsalz- und Einzelsalzgemisch äquimolekulare Lösungen geben, so dass derselbe der Schnittpunkt folgender drei Löslichkeitskurven ist: der beiden des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze und der des Einzelsalzgemisches.

Da äquimolekularen Lösungen nach dem Gesetze von Raoult gleiche Dampftensionen zukommen, ist der Umwandlungspunkt ferner[2]) als Schnittpunkt der Tensionskurven der gesättigten Lösungen des Einzelsalzgemisches und einer der beiden gesättigten Lösungen des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze bestimmt. Dieser Methode im Prinzip entsprechend, aber in Bezug auf die Ausführung weit überlegen ist die sich aus folgender Überlegung ergebende.

Die Umwandlung eines Doppelsalzes in die Einzelsalze oder der umgekehrte Fall wird meist von einer Krystallwasserabscheidung begleitet, und dann muss bei der Umwandlungstemperatur die Bedingung erfüllt sein, dass auch die Tensionskurve des Krystallwassers durch den Umwandlungspunkt geht, dass also Gleichheit der Maximaltensionen des austretenden Krystallwassers einerseits und der sich bildenden gesättigten Lösung andrerseits vorhanden ist. Zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher diese Tensionsgleichheit auftritt, wird das „Bremer-Froweinsche Tensimeter“ verwandt[3]).

Da die besprochenen Lösungen nur bei der Umwandlungstemperatur äquimolekular sind, so lassen sie sich bei jeder

[1]) loc. cit. 51. — [2]) loc. cit. 43. — [3]) loc. cit. 49.

anderen Temperatur zur Herstellung eines Concentrationsstromes verwenden. Bei der Umwandlungstemperatur verschwindet die Verschiedenheit der Lösungen und damit die Concentrationsdifferenz. Der Concentrationsstrom wird Null. Darüber hinaus tritt er mit entgegengesetzten Vorzeichen wieder auf. Die elektrische Bestimmungsmethode der Umwandlungstemperatur besteht somit nur in dem Nachweis eines Stromes und seiner Richtung.

Die am einfachsten ausführbare Methode [1]) zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur, die thermometrische ist nur anwendbar, wenn die Umwandlung sehr schnell erfolgt und dabei von einer so bedeutenden Krystallwasserabspaltung begleitet wird, dass ein deutliches Schmelzen (im Krystallwasser) wie bei dem bei 33° beobachteten Umwandlungsvorgange des Glaubersalzes $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O = Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ eintritt.

Wenn es bisher nicht immer gelungen ist, die Racemverbindung durch einfaches Zusammenbringen der beiden aktiven Formen wie z. B. der Lactone der d- und l-Gulonsäure [2]), oder des d- und l-Asparagins [3]) darzustellen, oder auch r-Glutaminsäure, r-Homoasparaginsäure, r-Camphersäure u. a. durch Krystallisation zu erhalten, so scheint nach der Van't Hoff'schen Theorie der Umwandlungserscheinungen die Behauptung gerechtfertigt, dass das Missglücken der angeführten Versuche lediglich der mangelnden Kenntnis der Umwandlungstemperatur zuzuschreiben ist.

Aus einer Doppelsalzlösung werden also je nach der Lage der Krystallisations- und der Umwandlungstemperatur ausserhalb des Umwandlungsintervalls die beiden Einzelsalze oder das Doppelsalz erhalten werden. Bei Racemverbindungen wird somit unter geeigneten Temperaturverhältnissen auch eine Spaltung in die Komponenten zu erzielen sein. Diese spontane Spaltung von Racemkörpern durch Krystallisation, welche zum ersten Mal im Jahre 1848 beim Krystallisieren einer Lösung von traubensaurem Natriumammo-

[1]) loc. cit. 55. — [2]) B. 25, 1025. — [3]) B. 19, 1694

nium beobachtet wurde[1]), ist eine von den drei an der Traubensäure von Pasteur aufgefundenen Spaltungsmethoden von Racemverbindungen. Da die bei dieser Methode entstehenden Salze der aktiven Isomeren immer gleiche Löslichkeit haben, also nur durch Aussuchen auf Grund der hemiëdrischen Flächen zu trennen sind, hat sie ebenso wie die schon erwähnte Spaltung durch Pilze nicht eine so ausgedehnte Anwendung gefunden, wie die dritte der von Pasteur angegebenen Spaltungsmethoden, nämlich die durch aktive Verbindungen.

Der Vorteil dieser Methode liegt in der ungleichen Löslichkeit, welche die Salze einer d- und l-Säure mit derselben aktiven Base oder einer d- und l-Base mit derselben aktiven Säure besitzen. Dadurch ist es möglich mindestens eine aktive Form rein darzustellen. Das Verfahren wurde zuerst 1853 von Pasteur zur Zerlegung der Traubensäure angewendet[2]), aus welcher mittelst Cinchonin und Cinchonicin zuerst eine Krystallisation des l-weinsauren Salzes, mittelst Chinin oder Chinicin die des d-weinsauren Salzes erhalten wurde. Später wurde seine Anwendbarbeit an den meisten Säuren zunächst der Äpfelsäure[3]), dann der Methoxyl-, der Äthoxyl-, der Isopropyl-bernsteinsäure, der Pyroweinsäure, der Milchsäure, der α-Oxybuttersäure, der Valeriansäure, der Galactonsäure, der Mannonsäure, der Mandelsäure, der Tropasäure u. v. a. erwiesen. Als aktive Basen wurden ausschliesslich Alkaloïde und von diesen am häufigsten Cinchonin, Cinchonidin, Conchinin, Strychnin, Brucin und Morphin zur Spaltung von r-Säuren verwendet.

Die Übertragung der Methode zur Spaltung von r-Basen ist erst im Jahre 1886 geschehen[4]), als Ladenburg die Zerlegung des synthetischen Coniins mittelst Weinsäure ausführte. Die Brauchbarkeit dieser Methode für die Spaltung von r-Basen ist durch zahlreiche Fälle wie z. B. die Spaltung von α-Pipecolin, β-Pipecolin, Copellidin, Isocopellidin, α-Äthylpiperidin, Tetrahydrochinaldin erwiesen.

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 24, 442. [2]) Ann. Chim. Phys. (3) 38, 437, Compl. rend. 36, 197; 37, 162. [3]) B. 13, 352. [4]) B. 19, 2582.

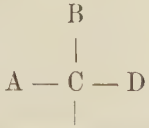
Die Verschiedenheit der Eigenschaften besonders der Löslichkeit der bei dieser Methode sich bildenden Salze der d- und l-Körper im Gegensatz zu den verhältnismässig ähnlichen Salzen, welche bei der spontanen Spaltung auftreten, war schon Pasteur bald nach der Entdeckung dieser Methoden aufgefallen. Er vermutete, dass das von den anorganischen Basen verschiedene Verhalten der Alkaloïde durch deren Asymmetrie bedingt ist, dass durch die Asymmetrie also die „chemischen Affinitäten" verändert werden. Eine vollkommene Erklärung dieser Erscheinung ergiebt sich aus der Van't Hoff-Le Belschen Theorie.

Bei Einführung der d- und l-Form eines Körpers in Verbindungen, die nur noch den ursprünglichen aktiven Komplex enthalten, und in denen kein neues asymmetrisches C-Atom auftritt, entstehen zwei bis auf die Enantiomorphie der Krystalle und das entgegengesetzte Drehungsvermögen vollkommen übereinstimmende Produkte. Dies tritt immer ein, wenn man die Antipoden einer Säure an anorganische oder organische Basen ohne asymmetrisches C-Atom bindet. Die beiden entstehenden Salze zeigen gleichen Krystallwassergehalt, gleichen Schmelzpunkt, gleiche Löslichkeit u. s. w. Sie verhalten sich gerade wie die d-Weinsäure zur l-Weinsäure, d. h. wie Bild zu Spiegelbild.

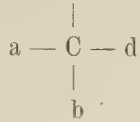
Wesentliche Verschiedenheiten in den Eigenschaften treten auf, wenn die beiden entgegengesetzt drehenden Formen durch Verbindung mit einer aktiven Substanz in Produkte übergeführt werden, welche neue asymmetrische C-Atome enthalten. Dies ist der Fall, wenn dieselbe optisch aktive Verbindung (Base oder Säure) an einen d- und den entsprechenden l-aktiven Körper (Säure oder Base) gebunden wird, also wenn man, wie es bei der Spaltung von Racemkörpern geschieht, eine racemische Verbindung z. B. die Traubensäure mit einem aktiven Körper, einem Alkaloïd, zusammenbringt.

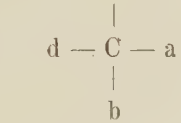
Die beiden entstehenden Salze zeigen dann besonders in der Löslichkeit Abweichungen. Auch sind die übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salze meist verschieden. Der Grund dieser Erscheinung liegt einfach

darin, dass bei der Bindung desselben asymmetrischen Komplexes

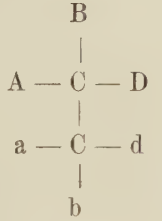


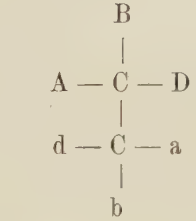
an die beiden aktiven Formen, die rechts- und links-asymetrischen Gruppen





zwei Körper



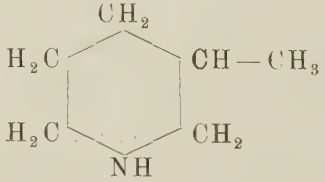


entstehen, die nicht mehr Spiegelbilder von einander sind und infolgedessen auch nicht mehr das gleiche entgegengesetzte Drehvermögen besitzen.

Die ungleiche Löslichkeit solcher isomerer Körper scheint mit der Drehrichtung der aktiven Komponenten in keinerlei Beziehung zu stehen. Dasselbe Alkaloïd an die aktiven Formen verschiedener Säuren oder dieselbe aktive Form einer Säure an die beiden Antipoden verschiedener Basen gebunden, giebt einmal in dem Salze der d-Form, das andere Mal in dem der l-Form das schwerer lösliche. So krystallisiert z. B. bei der Spaltung mit Cinchonin bei der Traubensäure zuerst l-weinsaures Cinchonin, bei der Mandelsäure zuerst d-mandelsaures Cinchonin. d-Weinsäure fällt z. B. zuerst die d-weinsauren Salze von d-α-Pipecolin, d-Aethylpiperidin, d-Coniin, d-Coppellidin, d-Tetrahydrochinaldin aber auch die von l—β-Pipecolin, l-1·5-Tetrahydronaphtylendiamin, l-Propylendiamin, l-Isocopellidin.

Trotzdem das Verfahren, mittelst aktiver Substanzen eine Zerlegung von Racemverbindungen herbeizuführen in den meisten Fällen vorzügliche Dienste geleistet hat, giebt es auch Beispiele, bei denen die Bildung der genannten physikalisch und chemisch verschiedenen, die Enantiomorphie der Krystalle nicht aufweisenden Salze nicht beobachtet wurde. Doch hatte man dieser Thatsache so wenig Aufmerksamkeit geschenkt, dass derartige „missglückte Spaltungsversuche“ kaum in der Litteratur angegeben sind. Wenn mit dem einen Alkaloïd nicht das gewünschte Resultat erhalten werden konnte, ging man meist einfach zu einem anderen über. Dieser Erscheinung auf den Grund gegangen zu sein, ist das Verdienst Ladenburgs.

Als dieser Forscher nach der üblichen Methode das β-Pipecolin durch Überführung in das Bitartrat zu spalten versuchte, erhielt er bei der Krystallisation auf dem Wasserbade ein Salz, aus dem eine inaktive Base abgeschieden wurde[1]), Da nun das β-Pipecolin



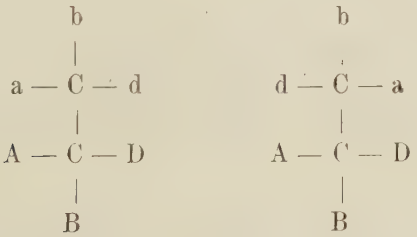
seines asymmetrischen C-Atomes wegen in zwei optisch aktiven Formen auftreten musste, vermutete Ladenburg, dass die Spaltung nicht eingetreten war, weil die Wasserbadtemperatur für eine solche zu hoch war, dass sie vielleicht bei niederer Temperatur stattfinden könnte.

Eine Analogie für einen solchen Fall gab die Äpfelsäure, deren Spaltung von Bremer durchgeführt wurde[2]), während Pictet beim Eindampfen nur ein und dasselbe Cinchonin-

[1]) B. 27, 75. [2]) B. 13, 351.

salz erhalten konnte[1]), welches nach Zersetzung mit Ammoniak inaktive Säure regenerierte.

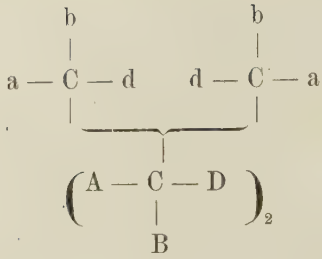
In der That gelang es auch bei dem β-Pipecolin durch Krystallisation bei Zimmertemperatur ein d-weinsaures Salz zu erhalten, aus welchem eine optisch aktive Base abgeschieden wurde. Die ausgesprochene Vermutung hatte sich somit bestätigt. „Bei den ersten Versuchen erwies sich die Base als optisch inaktiv, weil die Krystallisation auf dem Wasserbade geschah, und diese Temperatur zu hoch war, d. h. die Umwandlungstemperatur niedriger liegt, als diejenige, bei welcher die Ausscheidung der Krystalle erfolgte.“ Nach Ladenburg hatte sich also bei Wasserbadtemperatur aus dem r-β-Pipecolin und der d-Weinsäure ein einheitliches chemisch individualisiertes Salz gebildet, eine Verbindung also, die halb optisch aktive Substanz, halb Racemkörper ist. Mit der Erkenntnis der Existenz solcher Salze, die als partiellracemisch bezeichnet werden, war es klar geworden, dass die bisher herrschende Ansicht nicht richtig ist, dass bei der Spaltung von Racemkörpern mittelst optisch aktiver Substanzen sofort eine Bildung zweier durch ihre verschiedenen Eigenschaften leicht trennbaren Salze



eintritt, sondern dass es auf die gegenseitige Lage von Umwandlungs- und Krystallisationstemperatar ankommt, ob diese beiden gespaltenen Modificationen entstehen oder der partiellracemische Körper.

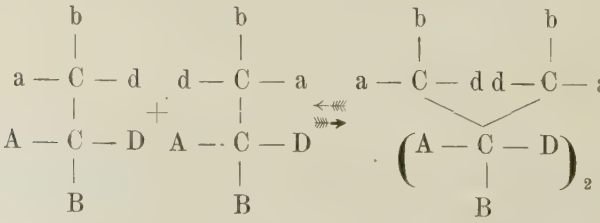
---

[1]) B. 14, 2649.



Es ist nunmehr jeder principielle Unterschied zwischen der spontanen Spaltung und der durch aktive Verbindungen vollkommen gehoben. Die einzige Verschiedenheit zwischen beiden ist die, dass im ersten Falle die beiden Modifikationen sich in enantiomorphen Krystallen ausscheiden, dass ihnen infolgedessen gleiche Löslichkeit zukommt, während im zweiten Falle die Bildung nicht mehr Enantiomorphie der Krystalle und deshalb ungleiche Löslichkeit aufweisender isomerer Körper erfolgt. Beide Spaltungen treten nur im Existenzfelde des Einzelsalzgemisches ein, in dem des Racemates ist eine Spaltung in beiden Fällen ausgeschlossen.

Das dem Doppelsalze analoge Verhalten dieser partiell-racemischen Verbindungen, welches gleich beim Auffinden derselben von Ladenburg vorausgesehen worden ist, hat sich überall bestätigt. Die zwischen dem Einzelsalzgemisch und dem partiell racemischen Körper auftretende Umwandlung, die, abgesehen von einer etwa eintretenden Krystallwasserabscheidung, durch folgendes Schema wiedergegeben wird:

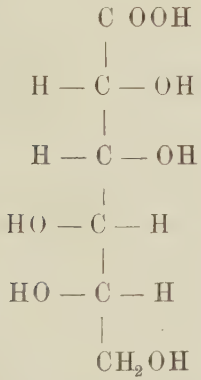


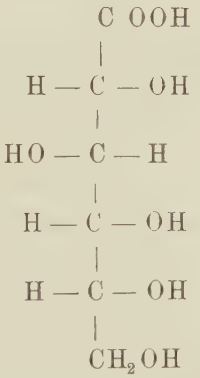
verläuft genau unter denselben Erscheinungen und nach denselben Gesetzen wie die bei dem Natriumammoniumracemat beobachtete Umwandlung:

$$2(NaNH_4 \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O) \rightleftharpoons (NaNH_4 \cdot C_4H_4O_6 + H_2O)_2 + 6H_2O$$

und überhaupt wie die von van't Hoff bei den Doppelsalzen beobachteten Umwandlungsprozesse.

Die Einwendungen Emil Fischer's gegen diese Ladenburg'sche Theorie der partiellen Racemie haben sich bald als unhaltbar erwiesen. Veranlasst durch die Beobachtung, z. B., dass l-Mannonsäure und d-Gluconsäure, die doch nur teilweise spiegelbild-isomere Körper sind, ebenso wie die Kalksalze dieser beiden Säuren sich nicht vereinigen, stellte Fischer die Behauptung auf, dass eine Neigung zur Bildung derartig racemischer Verbindungen, wie sie die Theorie Ladenburg's verlangt, nicht vorliege[1]). Abgesehen davon, dass l-Mannonsäure und d-Gluconsäure





zu einander immerhin in einem ganz anderen Verhältnis stehen, wie z. B. die beiden Salze, welche ein Alkaloïd mit den beiden optischen Antipoden einer Säure bildet, so hat Fischer vermutlich auch nicht im Existenzfelde des Racemats gearbeitet. Die von ihm beobachteten Thatsachen sind ebenso wie z. B. das Misslingen der Versuche Piutti's, r-Asparagin aus d- und l-Asparagin darzustellen, durch die fehlende Kenntnis der Umwandlungstemperatur zu erklären.

[1]) B. 27, 3226.

Das eingehende Studium der partiellracemischen Verbindungen gab eine vollkommene Bestätigung der für die beim β-Pipecolintartrat beobachteten Erscheinungen gegebenen Theorie.

Nachdem beim Verdunsten einer durch Neutralisation von r-Pyroweinsäure (Methylbutandisäure) mit Chinin erhaltenen alkoholischen Lösung ein Salz erhalten worden war, aus dem eine inaktive Säure regeneriert werden konnte[1]), musste schon dieses Salz deshalb als partiell-racemische Verbindung angesprochen werden, weil es sofort schöne Krystalle bildete, während die zum Vergleich mit diesem i-pyroweinsauren Chinin herangezogenen Salze der aktiven Pyroweinsäuren sich erst als Syrup abschieden und dann nur unschön erstarrten.

Auf die Annahme hin, dass die bei der Spaltung entstehenden Salze nicht enantiomorph sind, also im allgemeinen verschiedene Eigenschaften haben, versuchten Ladenburg und W. Herz, von denen der vorliegende Fall untersucht wurde, von diesem Gesichtspunkte aus mit der Lösung der Salze die Frage zu entscheiden, ob in dem i-pyroweinsauren Chinin ein Gemenge der Salze der d- und l-Säure oder eine einheitliche Verbindung vorliegt. Zunächst wurde die Bildung des Salzes bei verschiedenen Temperaturen veranlasst, und es zeigte sich, dass dasselbe Salz bei 0°, bei 18° und bei 30° krystallisierte. Die durch Zerlegen des Salzes wieder erhaltene Säure erwies sich in jedem Fall als inaktiv. Diese Beobachtung zusammen mit den Resultaten der Löslichkeitsbestimmungen war für die Annahme der partiell-racemischen Natur des i-pyroweinsauren Chinins entscheidend. Bei 18° hatten sich in 100 Teilen Alkohol gelöst:

3.2 Teile Salz der r-Säure
4.2 Teile Salz der d-Säure.

Nach Rüdorf's Versuchen[2]) hätte bei gleicher Löslichkeit des d- und des l-pyroweinsauren Chinins der Alkohol aus dem Gemenge beider mehr Salz lösen müssen, als aus einem

[1]) B. 31, 525. — [2]) Pogg. Ann. 148, 456; 555.

dieser beiden pyroweinsauren Chininsalze. Bei verschiedener Löslichkeit beider Salze wäre zu erwarten, dass sich das Verhältnis von auskrystallisierendem Salz der d- und l-Säure mit der Temperatur ändert und sich nicht immer gleiche Mengen beider Salze, wie es im vorliegenden Falle sein müsste, ausscheiden.

In Übereinstimmung mit diesen Thatsachen spricht der Umstand, dass der bei 174°—175° liegende Schmelzpunkt des Salzes der r-Säure höher ist, als der bei 169°—171° angegebene der d-Säure, gegen die Annahme eines Gemisches.

Eine weitergehende Untersuchung beim pyroweinsauren Chinin schien schon deshalb nicht durchführbar, weil die l-Pyroweinsäure nicht rein erhalten werden konnte. Doch wurde noch das Vorhandensein einer Umwandlungstemperatur insofern erwiesen, als bei 70° ein Salz krystallisierte, dessen Säure eine deutliche Rechtsdrehung zeigte.

Eine vollkommen exakte Untersuchung über die Existenz und die Umwandlung solcher partiell-racemischer Verbindungen, wie sie im r-weinsauren β-Pypecolin aufgefunden und beim r-pyroweinsauren Chinin hinreichend erwiesen wurden, konnte von Ladenburg und Doctor bei dem neutralen r-weinsauren Strychnin durchgeführt werden[1]). Hier wurde nicht nur das Vorhandensein einer Umwandlungstemperatur erwiesen, sondern ihre Lage konnte genau mit Hilfe der von van't Hoff angegebenen Bestimmungsmethoden festgelegt werden.

Die Temperatur, bei welcher sich die Löslichkeitskurven des Gemisches der Einzelsalze und der des Doppelsalzes mit je einem Einzelsalze schneiden, bei welcher also die Umwandlung:

$2(r\text{—}C_4H_6O_6 \cdot 2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot 6\,^1/_2H_2O) \rightleftarrows d\text{—}C_4H_6O_6 \cdot 2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot 7H_2O + l\text{—}C_4H_6O_6 \cdot 2C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2\,^1/_2H_2O$

vor sich geht, wurde bei 30° gefunden und durch die tensimetrische Bestimmung auf 29,5° korrigiert. Dilatometrisch konnte wegen der Trägheit der Umwandlung kein Resultat erhalten werden.

---

[1]) B. 31. 1969.

Die Verschiedenheit der partiell-racemischen Verbindung von dem äquimolekularen Gemisch der Einzelsalze wurde in der Lage des Schmelzpunktes und dem Krystallwassergehalte erwiesen.

Die Schmelzpunkte waren bei
d-weinsaurem Strychnin 228°
l-weinsaurem Strychnin 242°
r-weinsaurem Strychnin 222°
(d + l)-weinsaurem Strychnin 234°

Der Krystallwassergehalt wurde gefunden bei d-weinsaurem Strychnin $7^1/_2$ Mol. H_2O, bei l-weinsaurem Strychnin $3^1/_2$ Mol. H_2O. Das äquimolekulare Gemisch (d + l)-weinsaures Strychnin hätte demnach $5^1/_2$ Mol. H_2O, während das traubensaure Strychnin mit $6^1/_2$ Mol. H_2O krystallisierte.

Auf dieser Differenz im Krystallwassergehalt beruht auch die Erscheinung, dass ein fein verriebenes Gemisch äquimolekularer Mengen von d- und l-weinsaurem Strychnin, dem noch eine Menge Wasser, die etwa $2^1/_2$ Molekülen entspricht, zugesetzt wird, nach kurzer Zeit unter Umwandlung staubtrocken wird.

Nachdem zunächst die Existenz der partiell-racemischen Verbindungen sichergerstellt und nunmehr auch erwiesen war, dass ihre Bildung und ihr Zerfall unter genau denselben Erscheinungen erfolgt, wie sie bei Doppelsalzen beobachtet waren, wäre es interessant gewesen die Bildung solcher Racemkörper auch dort zu erweisen, wo bisher nur eine Spaltung bekannt war.

Durch die hierüber angestellten Versuche bin ich zu der Überzeugung gelangt, dass bei vielen, vielleicht sogar den meisten Fällen das Existenzfeld des Racemates bei sehr hoher oder sehr niederer Temperatur beginnt, so dass die Darstellung der partiell-racemischen Verbindungen aus wässrigen oder alkoholischen Lösungen nicht gelingt. Der Nachweis einer Umwandlung mittelst der dilatometrischen oder thermometrischen Methode ist aber wegen der Trägheit der betreffenden Umwandlungen nicht geboten.

Salze der Weinsäuren.

Bekanntlich hatte schon Pasteur[1]) beobachtet, dass bei der Krystallisation des sauren Cinchoninsalzes eine Spaltung der Traubensäure erfolgt. Da nun bei Zimmertemperatur zunächst die Abscheidung des Salzes der l-Säure vor sich geht, konnte die Bildung eines partiell-racemischen Salzes bei höherer oder bei niederer Temperatur eintreten.

Es wurde deshalb zunächst eine Lösung von 10 g. Traubensäure und 8.81 g. Cinchonin in einem Thermostaten bei 85° zur Krystallisation gestellt. Die Bildung langer farbloser Nadeln erfolgte sehr rasch. Nach 2 Stunden wurde die Mutterlauge abgegossen und der Krystallbrei mit wenig warmem Wasser gewaschen. Das so gewonnene Salz wurde gelöst und das Cinchonin mit Ammoniak abgeschieden. Das Filtrat von dem Cinchonin, welches 7·41% Ammoniumsalz enthielt, zeigte im Polarimeter pro 1 dm. eine Drehung von — 1·68°.

Auch wenn die Krystallisation bei einer Temperatur erfolgte, die zwischen 0° und — 5° schwankte, wurde ein aktives stark linksdrehendes Ammoniumsalz erhalten. Es findet demnach bei jeder Temperatur von 5° bis 85° eine Spaltung der Traubensäure durch das saure Cinchoninsalz statt.

Da mir diese Versuche nicht das gewünschte Resultat ergaben, versuchte ich bei Anwendung eines andern Alkaloïds ein partiell-racemisches Salz der Traubensäure darzustellen. Nachdem bereits Pasteur[2]) wahrgenommen hatte, dass eine Lösung von Traubensäure und Chinin, in welcher das Alkaloïd und die Säure im Verhältnis des sauren Salzes vorhanden sind, zuerst eine Krystallisation des Salzes der d-Weinsäure liefert, erübrigte es sich, das Verhalten der Lösung bei Zimmertemperatur zu beobachten.

22.5 g. Chinin wurden in eine siedende Lösung von 10 g. Traubensäure eingetragen. Auf dem Wasserbade krystallisierte ein Salz in feinen weissen Nadeln. 8 g. dieses Salzes wurden gelöst, das Chinin wurde durch Ammoniak

[1]) Ann. chim. phys. 38, 437. — [2]) loc. cit.

abgeschieden und wegen der Löslichkeit des Chinins in Wasser durch das Bleisalz hindurch die Säure gewonnen. Diese zeigte bei der Untersuchung auf ihr optisches Verhalten in einer Lösung von 12.34% eine Rechtsdrehung von 0.93° pro 1 dm.

Aus dem Salze, welches bei 0° aus obiger Lösung durch Krystallisation erhalten werden konnte, wurde eine Säure isoliert, die in 10% Lösung eine Drehung von 0.57° pro 1 dm. zeigte.

Ohne Zweifel war auch hier in beiden Fällen eine Spaltung der Traubensäure erfolgt. Ich ging deshalb dazu über zu versuchen, ob nicht bei Verwendung von 2 Mol. Chinin auf 1 Mol. Traubensäure eine partiell racemische Verbindung entsteht, da bei dem neutralen Chininsalze eine Spaltung bisher nicht erwiesen zu sein scheint.

Es wurden 5 g. Traubensäure und 22.5 g. Chinin in siedendem Wasser gelöst. Von geringen Spuren ungelösten Chinins wurde abfiltriert und die Lösung zur Krystallisation gebracht.

Da bei verschiedenen Temperaturen von 5° bis 80° dasselbe Salz erhalten wurde, halte ich es für angebracht, die Resultate aller Versuche — sie wurden bei 5°, bei 20°, bei 50° und bei 80° ausgeführt — zusammenzufassen.

Aus dem in feinen Nadeln krystallisierenden Salze wurde durch das Ammonium- und das Bleisalz hindurch eine Säure erhalten, welche in einer Lösung von etwa 10% eine Rechtsdrehung von 0.22°—0.41° pro 1 dm. zeigte. Es war immer eine Spaltung der Traubensäure eingetreten und ein Gemisch von d- und l-weinsaurem Chinin erhalten, was auch die geringe Drehung der Säure (sie beträgt noch nicht $^1/_4$ der theoretischen) und die Unschärfe des Schmelzpunktes des Salzes erklärt. Letzterer konnte ungenau auf 205°—215° bestimmt werden.

Trotzdem mir auch dieses Beispiel ein für meine Zwecke unbrauchbares Resultat geliefert hatte, hielt ich es für angebracht, die beiden neutralen Chininsalze der d- und der

l-Weinsäure rein darzustellen und ihre Schmelzpunkte und Löslichkeit zu bestimmen. Die Schmelzpunkte sind für

d-Chinintartrat 202°

l-Chinintartrat 219°

Die Löslichkeitsbestimmungen der beiden Salze ergaben folgendes Resultat:

100 Teile Wasser lösen bei 18°

l-Chinintartrat		Mittelwert
0.197 g.	0.195 g.	0.196 g.
d-Chinintartrat		
0.115 g.	0.109 g.	0.112 g. des krystallwasserfreien Salzes.

Das Salz der l-Säure krystallisiert in feinen weissen Nädelchen, das der d-Säure in farblosen Prismen.

Ein Versuch, ein partiell-racemisches Salz der Traubensäure mit Asparagin darzustellen, scheiterte ebenfalls. Aus einer heissen koncentrierten Lösung von Traubensäure, die mit Asparagin neutralisiert worden war, wurde beim Erkalten Säure und Base in getrennten Krystallen erhalten.

Salze der Mandelsäure.

Zunächst versuchte ich durch Krystallisation bei verschiedenen Temperaturen die Bildung eines i-mandelsauren Cinchonins zu erhalten. Dabei zeigte sich, dass bei niederer Temperatur die von Lewkowitsch beobachtete[1]) Spaltung der Mandelsäure vor sich geht, dass bei höherer Temperatur überhaupt keine Krystallisation zu erzielen ist. Beim Eindampfen und auch schon bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösung des Cinchoninsalzes bildete sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, am Boden setzte sich ein Öl ab und hineingeworfene Krystalle schmolzen unter dem heissen Wasser.

Bei Verwendung von Chinin anstatt des Cinchonins erfolgte bei jeder Temperatur die Krystallisation eines schönen Salzes, dessen Studium nunmehr aufgenommen wurde.

[1]) B. 16. 1573.

In eine siedende wässrige Lösung von 5 g. Mandelsäure wurden 12,4342 g. Chinin eingetragen und die so erhaltene klare heisse Flüssigkeit sich selbst überlassen. Beim Erkalten bis gegen 60° schied sich ein schönes Salz von dicken farblosen Prismen aus. Unterhalb 60° begann die Bildung kleiner Krystallbüschel, die sich aus dünnen farblosen Nädelchen zusammsetzten, zu gleicher Zeit verschwanden mehr und mehr die Krystalle des oberhalb 60° entstandenen Salzes. Als die Wiederholung des Versuches diese Beobachtungen bestätigten, lag die Vermutung nahe, dass eines dieser beiden Salze das r-mandelsaure Chinin sei.

Es wurden deshalb zwei wie oben angegebene Lösungen, die eine bei 20°, die andere bei 70° der Krystallisation überlassen. Das bei 20° erhaltene Salz wurde in Wasser gelöst, und nach Abscheidung des Chinins durch Ammoniak durch das Bleisalz hindurch die freie Säure dargestellt. Diese wurde im Lippich'schen Halbschattenapparat auf ihr optisches Verhalten untersucht. Eine Lösung von 6,63% zeigte eine starke Rechtsdrehung von 4,92° pro 1 dm. Es war augenscheinlich bei 20° eine Spaltung der Mandelsäure unter zuerst erfolgender Abscheidung von d-mandelsaurem Chinin eingetreten. Das erhaltene Salz hatte einen Schmelzpunkt von 184°.

Auch bei 5° wurde bei der Krystallisation einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Mandelsäure und 1 Mol. Chinin ein Salz erhalten, aus dem eine stark rechtsdrehende Säure regeneriert werden konnte.

Bei 70° krystallisierte ein Salz, dessen Schmelzpunkt auf 188°—189° bestimmt wurde. Als aus diesem Salze die Säure durch das Ammonium und Bleisalz hindurch frei gemacht wurde, zeigte sie zuerst eine schwache aber deutliche Drehung von —0,23° pro 1 dm. in einer Lösung von etwa 7%. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des ursprünglichen Salzes bei 70° wurde der Drehungswinkel der Säure in 6,58% Lösung mit—1,11° pro 1 dm. bestimmt.

Auch hier hatte eine Spaltung der Mandelsäure stattgefunden, und zwar hatte sich bei 70° zuerst das Salz der l-Mandelsäure gebildet. Bei Temperaturen über 70° wurde

auch stets ein Salz erhalten, welches eine (l-) aktive Säure enthielt. Die Abscheidung eines äquimolekularen Gemenges von d- und l-mandelsaurem Chinin musste bei einer Temperatur nahe 60° erfolgen, bei der beide Salze gleiche Löslichkeit besitzen. Die Lage dieses Schnittpunktes der Löslichkeitskurven war ich leider nicht in der Lage zu bestimmen, da mir die hinreichende Menge von d- und besonders l-Mandelsäure fehlte. Übrigens ist es auch nicht der Zweck dieser Arbeit gewesen, Temperaturen zu bestimmen, bei welchen enantiomorphe Gemenge von d- und l-Salz krystallisieren.

Ich beabsichtigte nun die partiell-racemische Natur und die Umwandlungstemperatur bei dem von Pictet[1]) dargestellten i-äpfelsäurem Cinchonin festzustellen, dessen Spaltung bekanntlich Bremer[2]) gelungen ist, als er in die Lösung dieses Salzes Krystalle des Salzes der natürlichen Aepfelsäure einimpfte, und von dem Pictet sagt: „durch Krystallisation war es nicht möglich, zwei verschiedene Körper abzuscheiden. Die wässrige Lösung lieferte beim Eindampfen nur ein und dasselbe Cinchoninsalz, welches bei 135°—140° schmolz und nach Zersetzung durch Ammoniak inaktive Aepfelsäure, regenerierte". Dieses Salz musste als partiell-racemische Verbindung angesprochen werden, nachdem die Identität folgender Aepfelsäuren erwiesen war[3]):

1) der aus gleichen Teilen l- und d-Aepfelsäure[4]),
2) der spaltbaren Aepfelsäure aus Traubensäure[5]),
3) Pasteur's Säure aus i-Asparaginsäure[6]),
4) Kekulé's synthetischer Säure aus Monobrombernsteinsäure[8]),
5) Jungfleisch's Säure aus Fumarsäure und Wasser und der aus Fumarsäure und Natron[8]),
6) der aus Maleïnsäure, Natron und Wasser[9]),
7) der aus Bichlorpropionsäureäther mit Cyankalium[10]).

Bremer hatte die durch Reduktion von Traubensäure mittelst Jodwasserstoffsäure darstellbare Aeptelsäure verwandt,

---

[1]) B. 14. 2649. — [2]) B. 13. 351. — [3]) B. 18. 1949; 2170. — [4]) B. 13. 351. — [5]) B. 8. 1594. — [6]) Ann. 80. 146; 82, 324. — [7]) Ann. 117. 126. — [8]) Bull. 30. 147; Ann. 192, 80. — [9]) B. 18. 2713. — [10]) Ann. 174. 367.

Pictet die aus Fumarsäure und Natron. Für die folgenden Versuche wurde die i-Aepfelsäure durch Kochen von Monobrombernsteinsäure mit überschüssigem Silberoxyd und Zersetzen des entstandenen Silbersalzes mit H_2S dargestellt. Die Darstellung der Monobrombernsteinsäure geschah am zweckmässigsten nach dem von Volhard[11]) angegebenen Verfahren.

Die Lösung von 11.04 g. Cinchonin in einer heissen wässrigen Lösung von 5 g. Aepfelsänre erfolgte leicht. Beim Erkalten trat eine Krystallisation erst ein, nachdem einige Krystalle des Cinchoninsalzes der gewöhnlichen Aepfelsäure eingeimpft worden waren. Wie durch die optische Untersuchung des Ammoniumsalzes festgestellt wurde, welches aus dem erhaltenen Salze durch Ausfällen des Cinchonins mit Ammoniak enstand, war die von Bremer beobachtete Abscheidung von d-äpfelsaurem Cinchonin erfolgt.

Beim Eindampfen auf dem Wasserbade trat zunächst keine Krystallisation ein. Erst beim Ahkühlen erstarrte die syrupdicke Flüssigkeit zu einer staubtrocknen Masse, die beim Erhitzen bei 133° zu sintern begann, ohne dass man einen deutlichen Schmelzpunkt beobachten konnte. Schon dieser Umstand erregte einen Zweifel, dass das erhaltene Salz ein einheitlicher Körper sei. Pictet giebt den Schmelzpunkt dieses Salzes innerhalb 5 Graden (135—140°) an. Da seine Säure notwendiger Weise optisch inaktiv sein musste wurde ihr optisches Verhalten nicht erst bestimmt. Die Bestätigung meiner Vermutung gab mir folgender Versuch.

Die heisse Lösung von 6 g. i-Aepfelsäure und 13.2 g. Cinchonin wurde zur Krystallisation auf ein siedendes Wasserbad gebracht.

Einige Krystalle des wie oben erhaltenen d-äpfelsauren Cinchonin riefen sofort nach ihrem Hineinbringen eine lebhafte Krystallisation hervor. Liegt nun die Umwandlungstemperatur unterhalb der Wasserbadtemperatur, so musste sich ebenso wie bei dem Versuche Pictet's ein Salz der i-Aepfelsäure gebildet haben. Es wurde 6.4% g. Salz erhalten,

[11]) Ann. 242. 148.

aus denen nach der Abscheidung des Cinchonins ein Ammoniumsalz erhalten wurde, das in 9.4% Lösung einen Rotationswinkel von + 0.38° pro 1 dm. zeigte.

Die Rechtsdrehung konnte von den Impfkrystallen herrühren. Deshalb wurde die Mutterlauge des oben erhaltenen Salzes ebenfalls zur Fällung des Cinchonin's mit Ammoniak behandelt. Das hierbei erhaltene Ammoniumsalz war deutlich-linksdrehend, und zwar wurde der Winkel auf — 0.22° pro 1 dm. bei einer Lösung von 11.8% bestimmt.

Ketonsäuresynthesen mittelst o-Sulfobenzoësäureanhydrid

(Benzophenon-o-sulfosäure und einige ihrer Homologen.)

Die ersten Beobachtungen über die Wirkung des Aluminiumchlorids wurden von Friedel und Crafts gemacht[1]), als diese beiden Forscher nach der von Gustavson[2]) angegebenen Methode das Chlor eines organischen Chlorids mit Hilfe von Aluminiumjodid durch Jod ersetzen wollten. Sie glaubten, dasselbe Resultat zu erhalten, wenn sie anstatt des Aluminiumjodids Jod und Aluminium im entsprechenden Mengenverhältnis anwandten. Die dabei auftretende Reaktion lieferte nicht das erwartete Jodid, sondern es bildeten sich unter Halogenwasserstoffentwickelung gesättigte Kohlenwasserstoffe. Da die nämliche Reaktion schon bei Abwesenheit von Halogen eintrat, kam zunächst die Vermutung auf, dass sie allein durch das Metall hervorgerufen wird, eine Ansicht, deren Unrichtigkeit erst erkannt wurde, als man sah, dass die Heftigkeit der Reaktion mit der zunehmenden Bildung von Aluminiumchlorid wächst. Die eigenen Worte Friedel's und Craft's hierüber sind[3]): „Jl se produit du chlorure d'aluminium, et la réaction est d'autant plus active que celuici s'est formé, aux dépens du chlorure organique, en proportion plus considérable. Cette cernière remarque nous a engagés à rechercher si la réaction principale, au lieu d'être due au

[1]) Compt. rend. 84, 1392. — [2]) Bull. XXI, 412. — [3]) Ann. Chim. Phys. IV. 1, 450.

métal, comme nous l'avions supposé d'abord, ne devait pas être, en réalité, attribuée au chlorure metallique. Il a été facile de nous assurer qu'il en est bien ainsi."

Die hierüber zuerst beobachtete Reaktion, die zwischen Amylchlorid und Aluminiumchlorid, war scheinbar von einer vollkommenen Auseinanderreissung des Moleküls und einer Vereinigung der Molekülreste begleitet. „Il semble que deux molécules de chlorure d'amyle interviennent pour fournir l'un le chlore et l'autre l'hydrogène[4])."

Ein Analogon zu dieser Aluminiumchloridreaktion schien vorerst in den von Zincke[5]) beobachteten Synthesen von Kohlenwasserstoffen vorzuliegen, welche durch die Einwirkung von Zink auf die Gemische von aromatischen Kohlenwasserstoffen und aromatischen Haloïdverbindungen hervorgerufen zu sein schienen. In der That hatte auch Zincke die Entstehung einer gewissen Menge Metallchlorid bereits konstatiert und gefunden, dass von einem gewissen Momente an die Reaktion durch „molekulare Erschütterung" weiter verläuft, ohne dass das Metall dabei eine Rolle spielt. Es konnte beseitigt werden, sobald die Reaktion einmal begonnen hat und die erste Phase der Reaktion scheint demnach in einer Bildung von Chlorzink aus dem Zink durch Einwirkung des organischen Chlorides zu bestehen. Eine dem Aluminiumchlorid ähnliche Wirkung konnte thatsächlich von Friedel und Crafts bei dem Chlorzink, dann auch bei Eisenchlorid und -chlorür, Kobaltchlorid und Zirconchlorid gefunden werden[1]),obwohl bei keinem eine heftigere Reaktionsfähigkeit beobachtet wurde.

Wie ich schon erwähnte, giebt die Einwirkung von Aluminiumchlorid meist Anlass zur Bildung von Condensationsprodukten. Doch sind neben den Synthesen eine Reihe von Reaktionen bekannt geworden, wo das Aluminiumchlorid eine zersetzende Wirkung ausübt. So wird z. B. Jodnaphtalin durch Aluminiumchlorid in Naphtalin, Jodbenzol in Benzol

---

[1]) Ann. Chim. Phys. VI. 1, 452. — [2]) B. 4, 298; 6, 137. [3]) Compt. rend. 85, 74.

und Jod zerlegt[1]), während bei Chlorbenzol eine Einwirkung nicht stattfindet[2]).

Durch eine Abspaltung und Wiederanlagerung lassen sich die durch Aluminiumchlorid hervorgerufenen Umwandlungen von n-Propylbromid in Isopropylbromid und des α-Bromnaphtalins in β-Bromnaphtalin erklären.

Ein gleichzeitiger Auf- und Abbau[3]) des Moleküls durch Aluminiumchlorid wurde bei dem Aethyl- und Propylbenzol, Cymol, Diphenyl, Triphenylmethan u. a. m. beobachtet. Toluol[4]) gab beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid Benzol und Xylole; m-Xylol, Pseudocumol, Durol, Hexamethylbenzol sämmtliche Methylbenzole. Naphtalin zerfällt in Benzol.

Während also die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein einheitliches gesättigtes Halogensubstitutionsprodukt der Fettreihe oder auf einen einheitlichen Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe in ganz ungeregelter Weise erfolgt[5]), ermöglicht sie bei geeigneter Kombination beider einen Anschluss von Alkyl an den aromatischen Kern[6]). Friedel und Crafts gelangten zu der Ansicht, dass bei diesen Reaktionen das Aluminiumchlorid auf den Kohlenwasserstoff, z. B. Benzol einwirke unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einer metallorganischen Verbindung $C_6H_5Al_2Cl_5$, welche durch die Vereinigung der beiden Molekülreste entsteht. Auf diese Verbindung würden dann die Chloride unter Regeneration von Aluminiumchlorid einwirken. Friedel und Crafts sagen wörtlich[7]): „Nous admettons que le chlorure d'aluminium réagit sur l'hydrocarbure, en donnant lieu au dégagement d'une molécule d'acide chlorhydrique et à la formation d'une combinaison organo-métallique renfermant le résidu des deux molécules de benzine et de chlorüre d'aluminium. C'est sur ce composé que réagirait à son tour le chlorure organique régénérant le chlorure d'aluminium et

[1]) B, 19. R. 441; Bull. 45, 510. — [2]) B. 15. 1866. — [3]) Compt. rend. 100, 692—698. — [4]) Ann. 235, 178. — [5]) Compt. rend. 86, 884. [6]) B. 10, 1180. — [7]) Compt. rend. 85, 76. —

en donnant l'hydrocarbure, qui est le produit principal de la réaction."

Diese metallorganische Verbindung scheint sich nur in kleinen Mengen zu bilden und oft sehr unbeständig zu sein. Die Versuche, die bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol entstehende Verbindung $C_6H_5Al_2Cl_5$ zu isolieren[1]), scheiterten scheinbar daran, dass dieselbe auf den zugleich entstehenden Chlorwasserstoff unter Rückbildung von Aluminiumchlorid und Benzol einwirkt. Doch gelang es Friedel und Crafts eine andere metallorganische Verbindung, das Aluminiumphenyl durch Erhitzen von Quecksilberphenyl mit Aluminium darzustellen. Von Gustavson wird durch Einwirkung von Benzol oder Toluol auf Aluminiumbromid die Bildung additioneller Verbindungen, $AlBr_3 \cdot 3C_6H_6$ und $AlBr_3 \cdot 3C_7H_8$ erwiesen[2]). Nach Combes[3]) geben auch Halogenalkyle mit Aluminiumchlorid derartig metallorganische Verbindungen wie z. B. Acetylchlorid:

$$6C_2H_3OCl + Al_2Cl_6 = 4HCl. +$$
$$(CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_2CO Cl_2)_2 \cdot Al_2Cl_4$$

Die weitere Reaktion dieser metallorganischen Verbindungen auf das Halogenalkyl wäre dann z. B. analog der des Zink-Äthyls, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

$$C_6H_5 \cdot Al_2Cl_5 + CH_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_3 + Al_2Cl_6;$$
$$(C_2H_5)_2Zn + 2CH_3Cl = 2C_2H_5 \cdot CH_3 + ZnCl_2.$$

Der Verlauf dieser Vorgänge ist eingehend von Friedel und Crafts studiert worden[4]). Es wurde z. B. die Bildung von Toluol und Aethylbenzol aus Benzol durch Methylchlorid, die von Aethyl- oder Amylnaphtalin aus Naphtalin bei der Einwirkung von Aethyljodid resp. Amylchlorid beobachtet. Ein den Halogensubstitutionsproducten der Fettreihe analoges Verhalten zeigten die aromatischen Chloride, welche das Halogen in der Seitenkette enthielten. So erfolgte bei der Einwirkung von Benzylchorid auf Benzol die Bildung von Diphenylmethan[5]):

[1]) Ann. Chim. Phys. VI. 14, 460. — [2]) B. 11, 1841. — [3]) Ann. Chim. Phys. VI. 12, 208. — [4]) Ann. Chim. Phys. VI. 1, 454 ff. — [5]) Compt. rend. 84, 1450.

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 C_6H_5 + HCl.$$

Mehrfach halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe reagieren mit mehreren Molekülen. Benzol bildet mit Aethylenchlorid[1]) bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid: Diphenyläthan, mit Chloroform: Triphenylmethan, mit Tetrachlorkohlenstoff: Tetraphenylmethan.

Doch verliefen neben diesen Reaktionen wegen der bereits erwähnten zersetzenden Wirkung des Aluminiumchlorids und der weiteren Reaktionsfähigkeit der entstehenden Körper eine Reihe anderer Prozesse. Neben den Xylolen bildeten sich bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Toluol[2]) alle anderen Methylbenzole und selbst Benzol, und es ist oft schwierig die Reaktionen an dem gewünschten Punkte festzuhalten oder die Reaktionsprodukte zu trennen. Infolgedessen ist die Friedel-Crafts'sche Reaktion für die Darstellung von homologen aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht von derselben Bedeutung, wie für die ebenfalls von Friedel und Crafts beobachteten Ketonsynthesen mittelst Aluminiumchlorids.

Die Reaktionen[3]), welche bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auftreten, und welche durch die Formelgleichungen:

$$C_6H_6 + CH_3 \cdot CO Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + HCl$$

$$C_6H_6 \quad C_6H_5 \cdot CO Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl$$

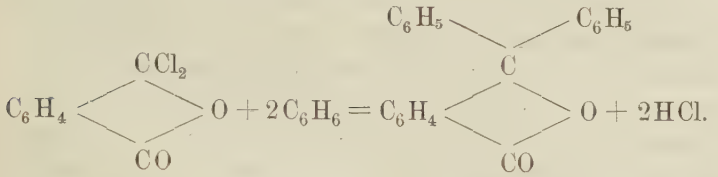
wiedergegeben werden, erwiesen sich mit der Bildung von Acetophenon resp. Benzophenon als beendet. Jedesmal, wenn man ein Säurechlorid auf Benzol, dessen Homologe oder Halogensubstitutionsprodukte oder auch auf Phenoläther, wie Anisol und Nitrophenetol einwirken liess, war das Endprodukt ein Keton[4]).

Hierher gehört auch die für die Konstitutionsbestimmung der Phtaleïne[5]) so wichtig gewordene Synthese des Phtalophenons, dessen Bildung[6]) aus Phtalylchlorid und Benzol

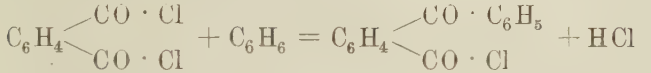
[1]) Ann. Chim. Phys. VI. 1, 484; 489 u. 497. — [2]) Compt. rend. 91, 257—260. Ann. Chim. Phys. VI 1, 458. — [3]) Ann. Chim. Phys. VI. 1, 507; 510. — [4]) B. 25, 3523. — [5]) Ann. 202, 41. — [6]) Ann. Chim. Phys. VI. 1, 524.

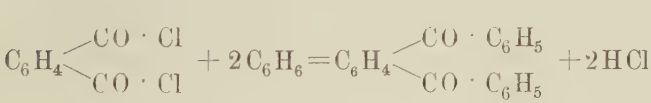
bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach der Gleichung erfolgte.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix} O + 2C_6H_6 = C_6H_4 \begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \quad \diagup C_6H_5 \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix} O + 2HCl.$$



Neben der Bildung von Diketonen, die bei der Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren zu erwarten war, konnte jedoch durch das Eintreten in Reaktion nur eines Chloratoms auch die von Ketonsäuren beobachtet werden. So gab Terephtalsäurechlorid z. B. mit Benzol und Aluminiumchlorid folgende Reactionen:





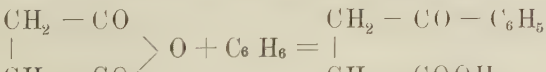
$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ CO \cdot Cl \end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot Cl \end{matrix} + HCl$$

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ CO \cdot Cl \end{matrix} + 2C_6H_6 = C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2HCl$$

Das Chlorid $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot Cl \end{matrix}$ wird durch Wasser unter Bildung der Säure zersetzt.

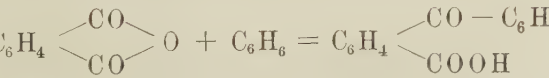
Als man anstatt der Chloride der zweibasischen Säuren deren Anhydride für die Aluminiumchloridreaktionen verwandte, wurde allein die Bildung dieser Ketonsäuren beobachtet. Die Reaktionen, welche durch Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Benzol Benzoylpropionsäure [1])

$$\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \Big\rangle O + C_6H_6 = \begin{matrix} CH_2 - CO - C_6H_5 \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix}$$



oder durch Einwirkung von o-Phtalsäureanhydrid auf Benzol o-Benzoybenzoësäure [2])

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \diagdown \\ CO \diagup \end{matrix} O + C_6H_6 = C_6H_4 \begin{matrix} CO - C_6H_5 \\ COOH \end{matrix}$$



[1]) Ann. Chim. Phys. V. 26, 435. — [2]) Ann. Chim. Phys. VI.14, 446

lieferten, schienen Friedel und Crafts schon ähnlich denen zu sein, welche durch die Vermittlung von Aluminiumchlorid zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und einfachen Radikalen hervorgerufen werden. Es sind dies z. B. die Addition von Sauerstoff an Benzol[1]) unter Bildung von Phenol, $C_6H_6 + O = C_6H_5 \cdot OH$, und die ungesättigter Kohlenwasserstoffe[2]), wie Aethylen, Propylen, Amylen an Benzol. Die Synthese der Benzoësäure[3]) durch Einwirkung von Kohlensäure auf Benzol

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5 \cdot COOH$$

und die Bildung von Benzolsulfinsäure[4]) aus Benzol und Schwefligsäureanhydrid

$$C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5 \cdot SO_2H$$

erwiesen übrigens, dass auch Anhydride anorganischer Säuren diese Aluminiumchloridreaktion eingehen.

Da nun bei diesen Reaktionen eine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure beobachtet wurde, die nicht durch die angegebenen Reaktionsgleichungen erklärt wird, musste man annehmen, dass diese von einer Zersetzung des Aluminiumchlorids herrührt[5]). Dieses wirkt dann nicht mehr, wie bei den Reaktionen zwischen Chloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen, durch seine Anwesenheit, gleichsam als Brücke zwischen Kohlenwasserstoff und Chlorid, sondern es tritt, ohne regeneriert zu werden, in die Reaktion ein und muss in Mengen angewandt werden, die den Mengen des darzustellenden Körpers entsprechen. Und in der That wurden bei den Ketonsäure-Synthesen aus Anhydriden immer bedeutende Mengen desselben verbraucht, während die übrigen Aluminiumchloridreaktionen mit sehr wenig Metallchlorid zu Ende geführt wurden.

Bei der Phenolbildung aus Benzol und Sauerstoff findet demnach die Reaktion:

---

[2]) Bull. 29, 99. — [3]) Compt. rend. 22, 1368. — [4]) Bull. 30, 1. — [5]) Ann. Chim. Phys. VI. 14, 437. — [6]) Ann. Chim. Phys. VI. 14, 434; 459 ff.

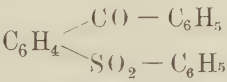
$$C_6H_6 + O + Al_2Cl_6 = C_6H_5O \cdot Al_2Cl_5 + HCl$$

statt. Erst bei der Zersetzung der Verbindung $C_6H_5O \cdot Al_2Cl_5$ durch Wasser wird Phenol gebildet.

Während nun für die Bildung solcher Ketonsäuren[1]) beim o-Phtalsäureanhydrid durch die Synthesen der o-Benzoyl-, der p-Toloyl-, der Duroyl-, Naphtoyl-, der Chlorbenzoylbenzoësäuren, der o-m, p-Xylolphtaloylsäuren, der Pseudocumol-, Mesitylen-, Phenetol-, Anisolphtaloylsäuren u. a. m. hinreichend Beispiele vorlagen, so fehlte die Kenntnis derartiger Kondensationsprodukte der, der o-Phtalsäure sehr nahe stehenden o-Sulfobenzoësäure fast volkommen. Zur Ketonsäuresynthese hat das o-Sulfobenzoësäureanhydrid selbst noch nicht Anwendung gefunden, obgleich durch die Bildung von Phtaleïnen[2]) die Analogie zwischen diesem und dem Phtalsäureanhydrid längst erwiesen ist.

Durch Vermittelung von Aluminiumchlorid ist es Remsen[3]) bereits gelungen, aus einem Gemenge von Benzol und den beiden Chloriden der o-Sulfobenzoësäure

ausser dem Diketon



ein Chlorid der Benzophenonsulfosäure zu erhalten und daraus durch Umsetzung mit Wasser die Säure und deren Kaliumsalz darzustellen. Da genauere Angaben fehlten, versuchte ich es von dem o-Sulfobenzoësäureanhydrid ausgehend die Benzophenonsulfosäure und deren Homologe darzustellen und ihre Eigenschaften zu bestimmen.

o-Sulfobenzoësäure.

Bei der Darstellung der o-Sulfobenzoësäure verfuhr ich zuerst nach der von Fahlberg und List angegebenen Me-

[1]) Ann. Chim. VI. 14, 446—447 u. 454. B. 29, 1827; B. 27, 4, 822, B. 15, 636ff. B. 15, 639ff. Gazz. Chim. 20, 124 u. 127. — [2]) B. 21, R. 243; B. 22, R. 499. — [3]) B. 29, 4, 355.

thode [1]). Benzoësäuresulfinid wurde mit Kalilauge eingedampft und der Rückstand mit koncentrierter Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Die Ausbeute der aus der erkaltenden Flüssigkeit auskrystallisierenden, zunächst noch stark mit Kaliumbisulfat verunreinigten o-Sulfobenzoësäure blieb weit hinter der theoretischen zurück, so dass mir dieses Verfahren nicht für die Gewinnung grösserer Mengen der Säure empfehlenswert schien.

Es war bekannt, dass sowohl durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, wie auch durch fortgesetztes Eindampfen mit koncentrierter Salzsäure aus Sacharin die o-Sulfobenzoësäure dargestellt werden kann [2]).

Nach beiden Methoden ist die Verarbeitung grösserer Mengen Sacharin sehr zeitraubend. Dagegen wurde die Reaktion in drei bis vier Stunden vollkommen beendet, wenn 50 g Sacharin mit einem Gemisch von 500 ccm. Wasser und 150 ccm. koncentrierter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht wurden. Aus der eingeengten, nicht mehr süssschmeckenden Flüssigkeit wurde eine Krystallisation des bei 240° schmelzenden o-sulfobenzoësauren Ammoniums erhalten. Die Krystalle dieses Salzes, welches anfangs [3]) für die o-Sulfobenzoësäure selbst gehalten wurde und erst von Fahlberg und Barge [4]) als das saure Ammoniumsalz erkannt wurde, waren gut ausgebildet, teilweise sehr gross und liessen eine krystallographische Bestimmung zu, die im hiesigen mineralogischen Institute unter Herrn Prof. Dr. Hintze von Herrn Dr. Sachs ausgeführt wurde und folgendes ergab:

Krystallsystem: rhombisch.

Axen-Verhältnis: a : b c = 0.6686 : 1 : 1.2103.

Beobachtete Formen: c = (0.01); o = (111); d = (011).

Winkeltabelle:	berechn.	beob.
c : o (001) : (111)	—	*65°20′
o : o (111) : (1$\bar{1}$1)	= —	*60°40′
c : d (001) : (011)	= 50°26′	50°25′
o : o = (111) : (11$\bar{1}$)	= 49°20′	49°20′
o : d = (111) : (011	= 49° 4′	49° 7′

[1]) B. 21, 245. — [2]) B. 12, 473. — [3]) B. 12,473; 21, R. 100. — [4]) B. 22, 754; B. 22, R. 499.

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind stets tafelig nach der Basis ausgebildet, das Brachydoma tritt stets gegen die Pyramide zurück, und ist häufig nur als schmale Abstumpfung vorhanden.

Spaltbarkeit vorzüglich nach der Basis.

Ebene der optischen Axen die Längsfläche.

Erste Mittellinie die Brachyaxe; diese ist Richtung grösster Elasticität.

Durch die Basis wurde der stumpfe Winkel der optischen Axen in Cedernholzöl (dessen Brechungsquot. $n_{Na} = 1.5033$, $n_L = 1.4979$, $n_{Te} = 1.5045$) gemessen zu:

für	Li	Na	Te
2H	150°50′	151°25′	151°40′

Eine Ammoniakbestimmung gab folg nde Zahlen:

Das aus 0,4149 g Subst. durch Kali ausgetriebene NH_3 neutralisierte 18.6 ccm. ($\frac{n}{10}$) Salzsäure, das aus 0.5106 g. Subst. 23.1 ccm.

ber. für $C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ SO_3NH_4 \end{cases}$

		I.	II.
NH_3	7.79%	7.65%	7.72%.

Aus diesem Salze war nunmehr die o-Sulfobenzoësäure zu gewinnen. Ihre Darstellung aus den Salzen gelingt nach Fahlberg und Barge am besten:

1. „Durch Zersetzen des Silbersalzes mittels Salzsäure oder Schwefelwasserstoff.

2. Durch Zersetzung irgend eines neutralen oder sauren Salzes der o-Sulfobenzoësäure mittels überschüssiger koncentrierter Schwefelsäure in der Wärme.“

Bei Anwendung dieser zweiten Methode auf das saure o-sulfobenzoësaure Ammonium zeigte sich ebenso wie beim Kaliumsalze folgender Uebelstand. Aus der sich stark bräunenden Flüssigkeit krystallisierte nur ein ganz geringer Teil der darin gelösten o-Sulfobenzoësäure aus, neben schwefelsaurem und o-sulfobenzoësaurem Ammonium. Die Haupt-

menge dieser Säure blieb in Lösung. Eine fast quantitative Ausbeute wurde unter folgenden Bedingungen erzielt.

50 g des sauren Ammoniumsalzes wurden mit einer Lösung von 60 g Baryt im Wasser so lange gekocht, bis kein NH_3 mehr entwich. Die durch Durchleiten von Kohlensäure von dem überschüssigem Baryt befreite heisse Lösung ergab beim Erkalten die Krystalle des in kaltem Wasser schwer löslichen o-sulfobenzoësauren Baryums. Durch genaue Zersetzung dieses Salzes mit titrierter Schwefelsäure wurde eine vollkommen reine o-Sulfobenzoësäure erhalten, die aus sehr koncentrierter wässriger Lösung in langen farblosen Nadeln mit drei Molekülen Wasser krystallisierte, bei 69° im Krystallwasser schmolz und nach Abgabe desselben oberhalb 100°, bei 134° ihren Schmelzpunkt hatte.

Die Krystallwasserbestimmung gelang vollkommen bei 105° und ergab folgende Daten:

1.0154 g Subst. hielten 0.2185 g = 3.08 Mol. H_2O, 0.6146 g Subst. hielten 0.1329 g = 3.10 Mol. H_2O. Eine Verbrennung lieferte folgendes Resultat: 0.2106 g Subst. gaben 0.2520 g CO_2 und 0.0912 g H_2O.

ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ SO_3H \end{matrix} + 3H_2O$

		gef.	
C	32.80%	32.64%	
H	4.72%	4.85%	
H_2O	21.10%	21.52%	21.62%

Das o-Sulfobenzoësäureanhydrid[1]) wurde aus der o-Sulfobenzoësäure durch Behandlung mit Acetylchlorid gemäss der Formelgleichung

$$C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ SO_3H \end{matrix} + CH_3 - COCl = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} > O + HCl + CH_3 - COOH$$

dargestellt. Aus der siedenden Acetylchloridlösung krystallisierte es in monoklinen durchsichtigen Tafeln, die nach dem Absaugen mit Aether gewaschen wurden, bis das Ace-

[1]) B 22. 757.

tylchlorid verdrängt war. Sein Schmelzpunkt wurde auf 119° bestimmt.

Benzophenonsulfosaures Ammonium

$$C_6H_4 \begin{cases} CO - C_6H_5 \\ SO_3 \cdot NH_4 \end{cases} + H_2O$$

In die kalte Lösung von 10 g o-Sulfobenzoësäureanhydrid in 50 g frisch destilliertem trocknem Benzol wurden in kleinen Portionen allmählich 20 g. fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Sofort trat eine heftige Salzsäureentwicklung ein. Als das Reaktionsgemisch darauf etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt worden war, hatte sich eine homogene Flüssigkeit gebildet, die zur Zersetzung der entstandenen Aluminiumverbindung in Eiswasser gegossen wurde. Hierbei traten zwei Schichten auf, eine farblose Benzolschicht und eine wässrige Schicht. Ausschliesslich in letzterer war die gebildete Verbindung enthalten. Doch konnte nicht, wie dies bei der entsprechenden Verbindung des Phtalsäureanhydrids der Fall ist, durch Salzsäure eine Ausscheidung der neuen Säure erzielt werden. Vielmehr erwies sich diese als äusserst leicht löslich auch in Gegenwart der Salzsäure. Dies scheint durch die Anwesenheit der Sulfogruppe bedingt zu sein. Es sind doch nach Ostwalds Messungen der Affinitätskonstanten [1]) der aromatischen Sulfosäuren diese bereits bei mässiger Verdünnung über 90% in Ionen gespalten.

Die erhaltene wässrige Flüssigkeit wurde mit Ammoniak behandelt und nach der Trennung von der ausgefällten Thonerde zur Trockne eingedampft. Dabei resultierte ein Rückstand der zum grossen Teile aus Chlorammonium bestand, von welchem der entstandene Körper leicht durch Extraktion mit absolutem Alkohol getrennt werden konnte. Beim Verdunsten des Alkohols wurde eine weisse bitter schmeckende Masse erhalten, welche aus Wasser krystallisiert, schöne farblose Krystalle bildete. Ohne die Krystallisationsflüssigkeit zu erschöpfen wurden von diesem Salze 12 g

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 3, 406.

erhalten. Die Reaktion scheint demnach ziemlich quantitativ verlaufen zu sein. Dieses Salz erwies sich durch die Analyse als das ein Molekül krystallwasserhaltende Ammoniumsalz der Benzophenonsulfosäure.

0.1975 g Subst. gaben 0.3805 g CO_2 und 0.0908 g H_2O
0.3196 g Subst. gaben 14.2 ccm N bei 27° u. 756 mm
0.2812 g Subst. gaben 0.2220 g $BaSO_4$.

Die Krystallwasserbestimmung wurde bei 110° ausgeführt und lieferte folgende Zahlen:

0.3360 g. Subst. verloren 0.0208 g. = 1.023 Mol. H_2O,
0.4712 g. Subst. verloren 0.0293 g. = 1.028 Mol. H_2O.

ber. für $C_6H_4 \begin{cases} CO - C_6H_5 \\ SO_3NH_4 \end{cases} + H_2O$

		gef.	
C	52.49%	52.55%	
H	5.09%	5.15%	
N	4.72%	4.88%	
S	10.79%	10.86%	
H_2O	6.06%	6.19%	6.22%

Bei diesem sowie den übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Ammoniumsalzen wurde die vollständige Analyse ausgeführt, weil die entsprechenden Säuren teilweise nicht in für die Analyse geeigneter Form erhalten werden konnten, während die Ammoniumsalze sämmtlich schön krystallisierende, leicht zu reinigende Körper darstellen.

Das benzophenonsulfosaure Ammoninm schmilzt unzersetzt bei 202°. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, in Aether unlöslich. Die Krystalle dieses Salzes wurden ebenfalls im hiesigen mineralogischen Institute gemessen. Die Daten hierüber, welche ich Herrn Dr. Sachs verdanke, sind:

Krystallsystem: monosymmetrisch.
Axen-Verhältnis: a : b : c = 1.9224 : 1 : 1.5921.
Axenwinkel: $\beta = 108° 20'$.

Beobachtete Formen:

c = (001) ; a = (100) ; m = (110) ;
n = (011) ; d = ($\bar{2}$03) ; o = ($\bar{2}$11) .

Winkeltabelle:

	Berechn.	Beob.
a : c = (100) : (001) =	—	*71°40′
a : m = (100) : (110) =	—	*61°17′
m : m = (110) : ($\bar{1}$10) =	57°26′	57°22′
a : n = (100) : (011) =	80°0 ′	80° 5′
c : d = (001) : ($\bar{2}$03) =	32°20′	32°15′
c : n = (001) : (011) =	—	*56°30′
c : o = (001) : ($\bar{2}$11) =	77°36′	77°25′
m : n = (110) : (011) =	35°28′	35°30′
m : n = ($\bar{1}$10) : (011) =	49°31′	49°27′
m : o = ($\bar{1}$10) : ($\bar{2}$11) =	27°58′	28°20′
n : o = (011) : ($\bar{2}$11) =	46°56′	46°40′
a : o = (100) : ($\bar{2}$11) =	53° 4′	53°18′
d : a = ($\bar{2}$03) : (100) =	76° 0′	76° 5′
d : o = ($\bar{2}$03) : ($\bar{2}$11) =	55°52′	55°50′

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind stets tafelig nach der Querfläche, und entweder nach der Vertikalen oder nach der Symmetrieaxe gestreckt ausgebildet. Die Pyramidenfläche tritt stets gegen das Klinodoma zurück, ebenso das Orthodoma gegen die Basis; meist ist letzteres nur als schmale Abstumpfung vorhanden.

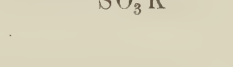
Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis.

Doppelbrechung schwach.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Auf einem nach der Symmetrieebene angefertigten Schliffe bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Vertikalen im Sinne eines positiven Hemidomas einen Winkel von ca. 40° für Na Licht.

Benzophenon-o-sulfosäure.



Zur Darstellung der freien Säure wurde das Baryumsalz verwandt. Die daraus durch Zersetzen mit titrierter Schwefelsäure erhaltene Lösung der Säure ergab beim Eindampfen eine syrupöse Flüssigkeit, die sich als äusserst hygroskopisch erwies und weder eine Neigung zur Krystallbildung zeigte, noch überhaupt zum Erstarren zu bringen war.

Kaliumsalz.

$$C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_5\\SO_3K\end{cases} + H_2O$$

Dasselbe krystallisiert aus der durch Neutralisieren der freien Säure mit Kalilauge erhaltenen Salzlösung in farblosen Täfelchen. Es giebt sein Krystallwasser vollständig zwischen 105° und 110° ab und schmilzt dann unzersetzt bei 211°.

Bei einer Krystallwasserbestimmung wurden folgende Zahlen gefunden:

0.3094 g Subst. hielten 0.0180 g = 1.03 Mol. H_2O.

Eine Kaliumbestimmung gab folgendes Resultat:

0.3415 g Subst. gaben 0.0942 g K_2SO_4

ber. für $C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_5\\SO_3K\end{cases} + H_2O$		gef.
H_2O	5.66%	5.82%
K	12.29%	12.38%

Dieses Salz, welches Remsen und Saunders aus dem Chloride der Benzophenonsulfosäure dargestellt hatten[1]), zerfällt beim Schmelzen mit Kali in benzoësaures und benzolsulfosaures Kali.

Natriumsalz.

$$C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_5\\SO_3Na\end{cases} + 4H_2O$$

Beim Eindampfen einer Lösung von 3.3585 g Ammoniumsalz der Benzophenonsulfosäure mit 24.3 ccm einer

[1]) B. 29, 4, 355.

Natronlösung, die in 1 l. 18.638 g Na OH enthielt, wurde das Natriumsalz erhalten. Aus Wasser krystallisiert es in farblosen Tafeln, die bei 60° im Krystallwasser schmelzen. Oberhalb 100° giebt es leicht (auch über koncentrierter Schwefelsäure) 4 Moleküle Wasser ab und schmilzt dann bei 236°. Die Analyse zeigte folgende Resultate:

0.5377 g Subst. hielten 0.1099 g = 4.05 Mol. Krystallwasser.

0.3842 g Subst. gaben 0.0762 g Na_2SO_4.

ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} CO - C_6H_5 \\ SO_3Na \end{matrix} + 4H_2O$

		gef.
H_2O	20.23%	20.44%
Na	6.47%	6.43%

Die krystallographische Bestimmung dieses Salzes, welches in schönen grossen Tafeln erhalten werden konnte, ist im hiesigen mineralogischen Institute unter Herrn Prof. Dr. Hintze von Herrn Oberlehrer Geipel ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Hintze und Herrn Dr. Sachs für die gütige Mitteilung der Untersuchungen des o-sulfobenzoësauren und des benzophenon-o-sulfosauren Ammoniums meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Baryumsalz.

$(C_6H_4 - CO - C_6H_4 - SO_3)_2 Ba + H_2O$.

Nachdem durch Kochen des benzophenonsulfosauren Ammoniums mit überschüssiger Barytlösung aus ersterem sämmtliches Ammoniak ausgetrieben worden war, wurde in die alkalische heisse Lösung zur Fällung des freien Baryts Kohlensäure eingeleitet. Das Filtrat von dem gebildeten Baryumcarbonat ergab beim Eindampfen zunächst ein krystallinisches Pulver, aus dem durch Uebergiessen mit wenig Wasser eine Krystallbildung von kurzen farblosen Prismen erzielt wurde. Das gebildete Salz verliert bei 105° ein Molekül Krystallwasser und schmilzt bei 197°—198°. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Dass das Salz in reinem Zustande vorlag, zeigte seine Analyse:

0.3005 g. Subst. gaben 0.1027 g. $BaSO_4$ bei einer Baryumbestimmung. Bei einer Krystalwasserbestimmung wurde folgendes Resultat gefunden:

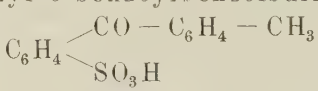
0.3967 g. Subst. verloren 0.0112 g. = 1.06 Mol. H_2O.

ber. für $C_{26}H_{20}O_9S_2Ba$		gef.
H_2O	2.66%	2.82%
Ba	20.23%	20.09%

Das Kupfersalz

bildete sich bei der Mischung der Lösungen der freien Säure und von Kupferacetat unter Freiwerden von Essigsäure. Beim Eindampfen seiner Lösung wurde es als blaugüner nicht zum Erstarren zu bringender Syrup erhalten.

p-Methyl-o-benzoylbenzolsulfosäure.



Bei den ersten Versuchen zur Darstellung der o-Toluylbenzolsulfosäure wurde, wie es auch meist bei den Friedel-Crafts'schen Reaktionen üblich ist, mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel gearbeitet. In ein Gemenge von 10 g. o-Sulfobenzoësäureanhydrid, 10 g. frisch destilliertem Toluol und 200 g. trocknem Schwefelkohlenstoff wurden 15 g. fein gepulvertes Aluminiumchlorid in der Kälte eingetragen. Bei Zimmertemperatur war keine Reaktion zu bemerken. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade begann eine schwache Entwickelung von Salzsäure und das Anhydrid ging in Lösung, krystallisierte aber beim Erkalten der mehrere Tage lang im Sieden gehaltenen Lösung vollkommen wieder aus. Auch bei Anwendung grösserer Quantitäten Toluol und Aluminiumchlorid war keine Einwirkung zu erzielen. Mir schien deshalb die durch die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs zu niedrig gehaltene Versuchstemperatur die Veranlassung für das Ausbleiben der Reaktion zu sein. Da beim Erhitzen eines Gemenges von 15 g. Aluminiumchlorid, 10 g. o-Sulfobenzoësäureanhydrid und 50 g. Toluol bis zur Siedetempe-

ratur des Toluols vollkommene Verharzung eintrat, wurde noch unter folgenden Bedingungen gearbeitet.

10 g Anhydrid wurden in 30 g Toluol beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. In die noch warme klare Lösung wurden allmählich 15 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Bei dem jedesmaligen Einschütten desselben trat momentan eine heftige Reaktion unter starker Salzsäure-Entwickelung ein. Darauf wurde das Gemisch noch etwa eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt, wobei das feste Aluminiumchlorid unter Bildung einer dicken Flüssigkeit verschwand. Das noch nicht völlig abgekühlte Reaktionsprodukt wurde tropfenweise in Eiswasser eingetragen. Die hierbei entstandene Flüssigkeit, deren Temperatur während der Zersetzung durch Hinzugabe von Eis unter 5° gehalten werden konnte, bildete zwei Schichten. Durch Abheben der oberen Toluol-Schicht und Extrahieren der wässrigen Schicht mit Aether wurde eine Toluol-freie Salzlösung erhalten. Beim Abdestillieren von Aether und Toluol zeigte es sich, dass in diese nichts in Lösung gegangen war.

Die Verarbeitung der wässrigen Flüssigkeit geschah folgendermassen:

Die zum Sieden erhitzte Lösung wurde zur Fällung der Thonerde mit Ammoniak behandelt. Das Filtrat von dem Niederschlage wurde eingedampft und ergab eine Krystallisation von farblosen, büschelförmig gruppierten Täfelchen, die sich als das Ammoniumsalz der o-Toluylbenzolsulfosäure erwiesen. Die späteren Krystallisationen der Mutterlaugen lieferten sehr mit Chlorammonium verunreinigtes Salz.

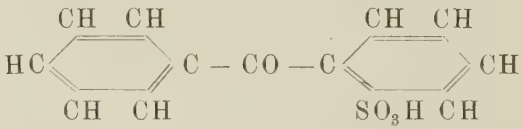
Aus dem so erhaltenen Ammoniumsalze wurde die freie Säure, genau wie dies bei der Benzophenonsulfosäure geschah, durch das Baryumsalz hindurch dargestellt. Die nach dem Ausfällen des Baryums erhaltene Lösung der o-Toluylbenzolsulfosäure ergab beim Koncentrieren einen farblosen Syrup. Die in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton äusserst leicht lösliche Säure konnte weder beim Eindampfen

an der Luft noch im Vacuum-Exsikkator zur Krystallisation gebracht werden. Es gelang mir jedoch aus der Lösung der Säure in Chloroform beim Abdestillieren dieses Lösungsmittels im Vacuum dieselbe zum Erstarren zu bringen. Der erhaltene schwach gelblich gefärbte Körper war äusserst hygroskopisch und zerfloss sofort beim Stehen an der Luft. Eine Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

0.1942 g Subst. gaben 0.4288 g CO_2
und 0.0808 g H_2O

	ber.	gef.
C	60.84%	60.23%
H	4.38%	4.66%

Während die Darstellung der Benzophenonsulfosäure ohne Weiteres deren Konstitution



ergab, musste die Stellung, welche die CH_3 Gruppe des Toluols in der o-Toluylbenzolsulfosäure einnahm, erst bestimmt werden.

Dies wurde durch die Kalischmelze der Säure entschieden. Die Lösung des Schmelzrückstandes gab beim Ansäuern mit Salzsäure einen Niederschlag eines Körpers, der durch seinen Schmelzpunkt, welcher bei 179° liegt, und die Verbrennung als p-Toluylsäure bestimmt wurde.

0.1693 g Subst. gaben 0.4370 g CO_2
und 0.0908 g H_2O.

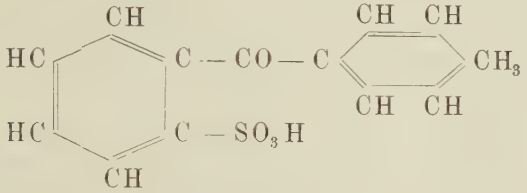
	ber. für $C_8H_8O_2$	gef.
C	70.56%	70.41%
H	5.93%	6.00%

Nach der Trennung von der p-Toluylsäure ergab die mässig konzentrierte Lösung die Krystallisation eines Salzes, das nach zweimaligem Umkrystallisieren bei einer Verbrennung folgende Zahlen lieferte:

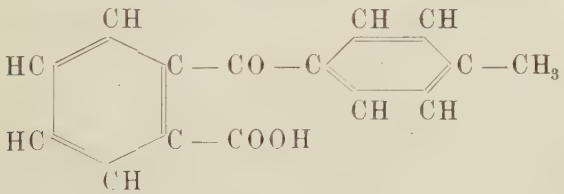
0.2007 g Subst. gaben 0.2683 g CO_2 und 0.0474 g H_2O.

	ber. für $C_6H_5SO_3K$	gef.
C	36.70%	36.46%
H	2.57%	2.64%

Jedenfalls scheint mit der Bildung von p-Toluylsäure hinreichend erwiesen zu sein, dass die Ketonbindung in p-Stellung zur CH_3-Gruppe des Toluols erfolgt ist, dass der neuen Säure somit die Konstitutionsformel



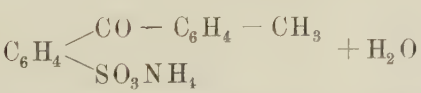
zukommt. Uebrigens haben Friedel und Crafts[1]) bei der entsprechenden Toluolphtaloylsäure die analoge Konstitution



gefunden.

Die o-Toluylbenzolsulfosäure ist vollkommen charakterisiert durch den Namen p-Methyl-o-benzoylbenzolsulfosäure. Sie könnte auch als Methylbenzophenonsulfosäure bezeichnet werden.

Ammoniumsalz



Das bei der Darstellung der freien Säure erhaltene rohe Ammoniumsalz wurde durch Auflösen in absolutem Alkohol von den letzten Mengen Chlorammonium befreit und

[1]) Compt. rend. 92. 834.

bildete nachher beim Umkrystallisieren aus der wässrigen Lösung grosse durchsichtige Krystalle. Dass die angegebene Formel die richtige ist, wurde durch die vollkommene Analyse erwiesen.

Eine Verbrennung des lufttrockenen Salzes ergab von 0,2220 g Subst. 0,4412 g CO_2 und 0,1087 g H_2O.

Bei dem bei 110° getrockneten Salze gaben 0,1938 g Subst. 0,4084 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben 0,2359 g Subst. 9,6 ccm. N bei 22° und 751,6 mm.

Bei einer Schwefelbestimmung nach Carius wurden von 0.2117 g Subst. 0.1588 g Ba SO_4 erhalten.

Bei 105—110° verloren

0.5445 g Subst. 0.0317 g H_2O = 1.01 Mol.
0.3825 g Subst. 0.0225 g H_2O = 1.02 Mol.

ber. für $C_6H_4 \begin{cases} CO - C_6H_4 \cdot CH_3 \\ SO_3NH_4 \end{cases} + H_2O$

C	53.98%	54.21%
H	5.51%	5.48%
N	4.5 %	4.6 %
S	10.30%	10.32%
H_2O	5.79%	5.88%; 5.82%

für $C_6H_4 \begin{cases} CO - C_6H_4 - CH_3 \\ SO_3NH_4 \end{cases}$

C	57.30%	57.48%
H	5.16%	5.08%

Das bei 103—104° schmelzende Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol und besitzt einen bitteren Geschmack.

Die Messung der Krystalle dieses Salzes hat Herr Geipel ausgeführt und wird demnächst in einer Fachzeitschrift bekannt gegeben werden.

Kaliumsalz.

$$C_6H_4 \begin{cases} CO - C_6H_4 - CH_3 \\ SO_3K \end{cases} + H_2O$$

Dieses Salz wurde beim Kochen einer Lösung von 1,0545 g Ammoniumsalz mit 9,2 ccm. einer Kalilauge, die pro 1 l. 22,77 g KOH enthielt. Es krystallisiert in dicken, durchsichtigen, farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln, verliert beim Erhitzen oberhalb 100° ein Molekül Krystallwasser, sintert bei 244° und schmilzt bei 248° unzersetzt. Die Reinheit des Salzes zeigte die Analyse. 0,3108 g Subst. gaben 0,0803 g K_2SO_4.

Eine Krystallwasserbestimmung bei 110° lieferte folgendes Resultat:

0,3515 g Subst. halten 0,0195 g = 1,03 Mol. H_2O.

	ber.	gef.
H_2O	5.42%	5.55%
K	11.78%	11.60%

Natriumsalz.

$$C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_4 - CH_3\\SO_3Na\end{cases} + 4H_2O$$

Aus der durch Neutralisation der freien Säure mit Natronlauge dargestellten Lösung wurde bei starker Concentration die Krystallisation monosymmetrischer Tafeln erhalten. Das Natriumsalz schmilzt bei 53° im Krystallwasser, verliert bis 110° sämmtliches Wasser und schmilzt dann glatt bei 247°. Die Krystallwasserbestimmung wurde bei 110° ausgeführt und gab in

0,5478 g Subst. 0,1058 g = 3,96 Mol. H_2O.

Beim Verbrennen von

0,3902 g Subst. blieben 0,0741 gr. Na_2SO_4.

	ber.	gef.
H_2O	19.46%	19.31%
Na	6.23%	6.16%

Baryumsalz.

$$\left(C_6H_4\begin{cases}CO—C_6H_3—CH_3\\SO_3 —\end{cases}\right)_2 Ba + H_2O$$

Das Ammoniumsalz wurde mit einer gleichen Gewichtsmenge Barythydrat in Wasser gekocht, bis keine Entwickelung von Ammoniak mehr nachweisbar war, wozu ungefähr einstündiges Sieden erforderlich war. Der Baryt-Ueberschuss wurde durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Die nach der Trennung von dem Baryumcarbonat erhaltene farblose Flüssigkeit ergab beim Eindampfen bis zur Syrupkonsistenz keine Krystallisation. Beim Rühren erstarrte plötzlich die ganze Masse zu einem weissen Pulver, das in Wasser äusserst leicht löslich, an der Luft hygroskopisch ist. Dieses Baryumsalz löst sich in Alkohol, Aceton und Chloroform und ist unlöslich in Aether und Ligroïn. Nach Abgabe des Krystallwassers schmilzt es bei 215°.

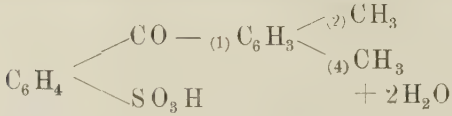
Die Analyse dieses Salzes lieferte folgende Resultate:

0.5083 g Subst. hielten 0.0124 g H_2O = 0.95 Mol.
0.2627 g Salz gaben 0.0864 g $BaSO_4$

	ber.	gef.
H_2O	2.55%	2.44%
Ba	19.43%	19.34%

Die Salze der p-Methyl-o-benzoylbenzolsufosäure mit Cu, Zn, Cd, Ag, Bi und Quecksilberoxyd und -oxydul sind leicht in Wasser löslich. Das Kupfersalz wurde vergebens versucht fest zu erhalten.

1.2.4.Dimethyl-obenzoylbenzolsulfosäure.



10 g o-Sulfobenzoësäureanhydrid wurden, unter Erwärmen, auf dem Wasserbade in 50 g frisch destilliertem, konstant bei 140° siedendem m-Xylol gelöst und in die klare warme Lösung portionsweise 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Die Reaktion trat momentan ein und war heftiger wie bei dem Toluol. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade entwickelte sich keine Salzsäure mehr und das

Reaktionsgemisch war homogen geworden. Nach der Zersetzung des warmen Reaktionsproduktes durch Tropfen auf 200 g Eis, wurde das unverbrauchte Xylol durch Abheben seiner Schicht und Ausäthern entfernt. In Xylol und Aether war nichts gelöst. Nach Fällung mit Ammoniak und Trennen von der ausgeschiedenen Thonerde, wurde durch Eindampfen der Flüssigkeit ein zum grossen Teile aus Chlorammonium bestehendes Salzgemisch gewonnen, welches beim Extrahieren mit absolutem Alkohol nur Chlorammonium zurückliess. Das in dem Alkohol gelöste Salz schied beim Umkrystallisieren aus einer wässrigen Lösung in der Wärme sich als Öl ab, welches beim Erkalten unter Bildung von Büscheln feiner, durchsichtiger Krystallnadeln erstarrte. Diese Krystalle erwiesen sich als das Ammoniumsalz der m-Xylolbenzoylsulfosäure.

Die Säure selbst wurde wiederum wie die entsprechenden Verbindungen des Benzols und Toluols von diesem Salze ausgehend durch das Baryumsalz hindurch gewonnen. Sie krystallisierte aus der syrupdicken, wässrigen Lösung, leichter aber aus Chloroform im Vacuumexsikkator in feinen, weissen Nädelchen und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber durchaus nicht an der Luft zerfliesslich wie die p-Methyl-o-benzoylbenzolsulfosäure. Ihr Schmelzpunkt wurde auf 80° bestimmt, wo die Säure im Krystallwasser schmilzt. Nach Abgabe des Wassers konnte ein neuer Schmelzpunkt nicht beobachtet werden. Bei weiterem Erhitzen trat Bräunung und Zersetzung ein.

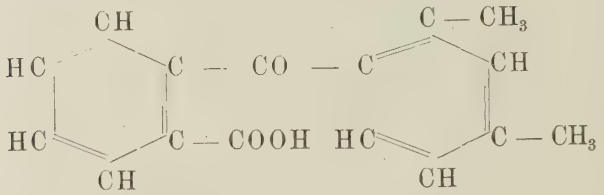
Eine Verbrennung der aus Wasser krystallisierten Säure sowie eine Krystallwasserbestimmung, bei welcher die Substanz bei 105° getrocknet wurde, lieferten folgende Daten:

0.2586 g Substanz gaben 0.5209 g CO_2 und 0.1303 g H_2O.
0.5650 g Subst. verloren 0.0615 g = 1.96 Mol. H_2O.

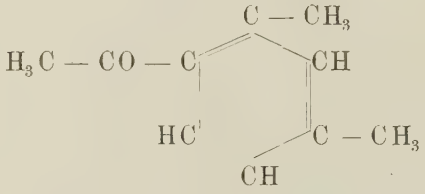
ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} CO - C_6H_3(CH_3)_2 \\ SO_3H + 2H_2O \end{matrix}$		gef.
C	55.18%	54.95%
H	5.56%	5.64%
H_2O	11.04%	10.89%

Welcher der drei theoretisch möglichen m Xylol-o-benzoylbenzolsulfosäuren die vorliegende entspricht, ist nicht experimentell festgestellt worden. Doch lässt sich ihre Struktur aus Körpern, die nach ähnlichen Reaktionen gewonnen wurden, mit grosser Wahrscheinlichkeit erschliessen.

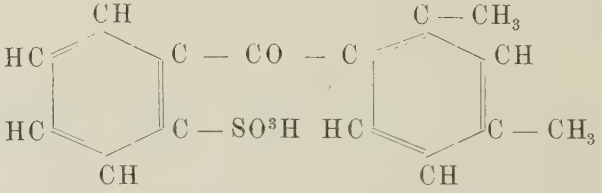
m-Xylol liefert z. B. mit Phtalsäureanhydrid[1]) eine m-Xyloyl-o-Benzoësäure von der Struktur:



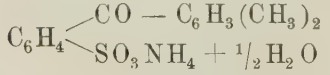
und mit Acetylchlorid[2]) ein m-Xylylmethylketon von der Formel:



demnach mit o-Sulfobenzoësäureanhydrid eine 1. 2. 4. Dimethyl-o-benzoylbenzolsulfosäure, oder m-Xylolbenzoylsulfosäure von der Strukturformel:



Ammoniumsalz.



[1]) B. 15. 638. — [2]) B. 19. 230.

Wie schon bei der Darstellung der freien Säure gesagt ist, schmilzt dieses in farblosen Nadeln krystallisierende Salz unter Wasser. Beim Absaugen wird es als weisse filzige Masse erhalten, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Benzol unlöslich ist. Nach vorheriger Abgabe des Krystallwassers schmilzt dieses Ammoniumsalz bei 235—236°. Eine bei 105° ausgeführte Krystallwasserbestimmung ergab in

0,4332 g Subst. 0,0120 g = 0,48 Mol. H_2O
0,7614 g Subst. 0,0218 g = 0,50 Mol. H_2O

Eine Verbrennung von

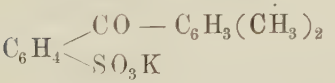
0,2071 g Subst. lieferte 0,4334 g CO_2
und 0,1040 g H_2O

0,2691 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 24° und 748 mm Luftdruck.

Bei einer Schwefelbestimmung nach Carius gaben 0,3611 g Subst. 0,2615 g $BaSO_4$.

	ber.	gef.
C	56,92%	57,08%
H	5,74%	5,62%
R	4,44%	4,7%
S	10,14%	9,96%
H_2O	2,85%	2,77%; 2,86%.

Kaliumsalz.

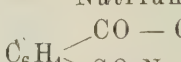


Eine koncentrierte, wässerige Lösung des Salzes, welche durch Kochen einer Lösung von 2,4630 g Ammoniumsalz mit 21,1 ccm. Kalilauge, welche in 1 l. 20,77 g KOH enthielt, erhalten wurde, ergab eine Krystallmasse von wasserhellen Täfelchen. Das Salz schmilzt unter Zersetzung (Bräunung) bei 300°. Zur Bestimmung, ob das Salz rein vorlag, wurde eine Analyse ausgeführt, bei der 0,3102 g Subst. 0,0825 g K_2SO_4 gaben.

	ber.	gef.
K	11,92%	11,94%

Ähnlich dargestellt wurde das

Natriumsalz.



Durch Kochen von 2,8708 g 1. 2. 4. Dimethyl-o-benzoylbenzolsulfosaurem Ammonium mit 19,6 ccm. Natronlauge (18,6380 g Na OH in 1 l).

Es konnte bei keiner Konzentration der Lösung eine Krystallbildung erzielt werden, selbst nicht durch Einimpfen des Kalisalzes. Beim Erhitzen der syrupdicken Lösung auf 100° erstarrte das Ganze zu einer strahlig krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei 246,5° liegt und die bei einer Natriumbestimmung folgendes Resultat lieferte:

0,4313 g Subst. gaben 0,0942 g Na_2SO_4

	ber.	gef.
Na	7,38%	7,07%

Dieses Salz ist ebenso wie das Kalisalz in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Baryumsalz.

$([CH_3]_2\ C_6H_3—CO—C_6H_4—SO_3)_2\ Ba + 2H_2O.$

Dieses Salz, welches aus dem Ammoniumsalze durch Kochen mit Barytlösung und Fällen des freien Baryts mit Kohlensäure dargestellt und beim Eindampfen seiner Lösung als in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten wurde, giebt oberhalb 100° sein Krystallwasser ab. Bei 110° gaben

0,4556 g Subst. 0,0217 g = 1,98 Mol. H_2O.

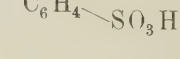
Es schmilzt unzersetzt bei 207°.

Bei der Baryumbestimmung gaben

0,3764 g Subst. 0,1174 g $BaSO_4$

	ber.	gef.
H_2O	4,80%	4,76%
Ba	18,24%	18,34%.

1. 3. 4. 6. Trimethyl-o-benzoylbenzolsulfosäure.

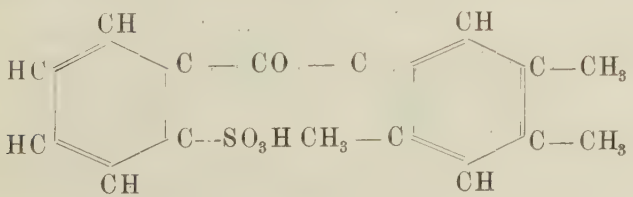


Bei der Darstellung dieser Säure wurde ähnlich verfahren wie bei der soeben beschriebenen. In eine 50°—60° warme Lösung von 10 g o-Sulfobenzoësäureanhydrid in 30 g frisch destilliertem, konstant bei 168° siedendem Pseudocumol wurden allmählich 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Hierbei trat nicht, wie bei den bisher untersuchten Fällen, eine Entwickelung von Salzsäure auf. Doch bildete auch hier nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade die ganze Masse eine homogene Flüssigkeit. Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches durch Eiswasser, dem Ausfällen des Aluminiums durch Ammoniak und dem Eindampfen der von der Thonerde getrennten Flüssigkeit, resultierte wiederum ein Salzgemisch, aus welchem durch Alkohol das Ammoniumsalz der neu gebildeten Säure extrahiert werden konnte. Die durch das Baryumsalz hindurch isolierte freie Säure wurde beim Eindampfen der wässrigen Lösung als dicker Syrup erhalten. Dieser wurde in Chloroform gelöst, bei dessen Verdunstung die Säure in Form feiner weisser Nädelchen krystallisierte. Sie ist ausser in Wasser und Chloroform in Aceton und Alkohol in jedem Verhältnis löslich. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 169° gefunden, wo eine Zersetzung nicht eintritt. Die Elementaranalyse gab auf die Formel $C_{16}H_{16}O_4S$ stimmende Werte:

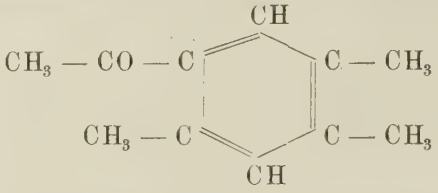
Von 0.2368 g Subst. wurden 0.5466 g CO_2 und 0,1108 g H_2O erhalten.

	ber.	gef.
C	63,12%	62,97%
H	5,30%	5,24%

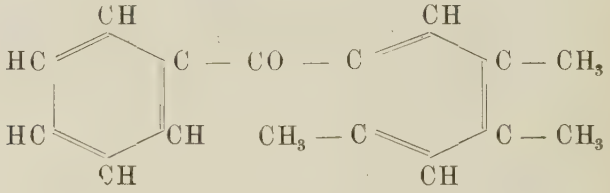
Diese aus Pseudocumol und o-Sulfobenzoësäureanhydrid dargestellte Pseudocumolbenzoylsulfosäure besitzt wahrscheinlich folgende Struktur:



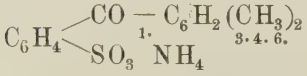
und ist also eine 1. 3. 4. 6. Trimethyl-o-benzoylbenzolsulfosäure, denn dem aus Pseudocumol und Acetylchlorid gewonnenen Pseudocumylmethylketon[1]) kommt die Formel zu:



und dem Pseudocumylphenylketon aus Benzoylchlorid und Pseudocumol[2]) die Formel:



Das Ammoniumsalz



krystallisiert aus der sehr konzentrierten wässrigen Lösung in weissen Büscheln feiner, farbloser Nadeln. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton weniger löslich. Aus diesem letzteren Lösungsmittel wurde es am leichtesten analysenrein und trocken erhalten. Es schmilzt unzersetzt bei 255—256°.

Für die angegebene Formel sprechen folgende Analysen: Die Verbrennung, bei der

0,2071 g Subst. 0,4552 g CO_2 und
0,1097 g H_2O gaben,

die Stickstoffbestimmung, welche aus

0,2846 g Subst. 11,5 ccm. N bei 24° und 753 mm. Druck lieferte, und

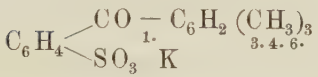
---

[1]) Journ. pract. Chem. **143**. 491. — [2]) loc. cit.

die Schwefelbestimmung nach Carius, bei welcher aus 0,3008 g Subst. 0,2147 g $BaSO_4$ erhalten wurden.

	ber.	gef.
C	59,77%	59,96%
H	5,96%	5,93%
N	4,37%	4,5 %
S	9,98%	9,82%

Kaliumsalz

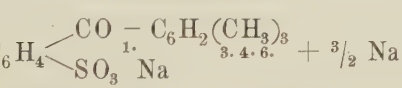


Beim Eindampfen einer Lösung von 0.9365 g Ammoniumsalz mit 7.9 ccm. Kalilauge (20.77 g KOH pro 1 l.) krystallisiert dieses Salz in feinen weissen Nädelchen. Beim Erhitzen sintert es bei 282° und schmilzt unter Zersetung bei 286°. In Wasser und Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Eine Kaliumbestimmung gab folgende Zahlen:

Subst. 0,3116 g K_2SO_4 0,0780 g

	ber.	gef.
K	11,43%	11,24%

Natriumsalz



Die freie Säure wurde mit Natronlauge genau neutralisiert. Aus der konzentrierten wässrigen Lösung krystallisiert das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz in farblosen, durchsichtigen Prismen. Sein Schmelzpunkt ist 274°. Eine Krystallwasserbestimmung wurde bei 110° ausgeführt und gab folgende Zahlen:

angew. Subst. 0,4336 g

Krystallwasser 0,0333 g = 1,51 Mol.

	ber.	gef.
H_2O	7,65%	7,68%

0,3265 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben beim Glühen 0,0699 g Na_2SO_4

	ber.	gef.
Na	7,07%	6,94%

Das Baryumsalz.

$$(\underset{3\cdot4\cdot6}{CH_3})_3 C_6H_2 - \underset{1}{CO} - C_6H_4 - SO_3)_2 Ba$$

wurde aus dem Ammoniumsalze mittelst Barythydrat dargestellt. Es krystallisiert aus der koncentrierten Lösung in langen farblosen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt unter Bräunung bei 267°.

Die Baryumbestimmung des lufttrockenen Salzes gab folgendes Resultat:

0,2723 g Subst. lieferten 0,0850 g $BaSO_4$

	ber.	gef.
Ba	18,43%	18,35%

1. 2. 4. 6. Trimethyl-o-benzoylbenzolsulfosäure.

$$C_6H_4 \begin{cases} CO - C_6H_2(CH_3)_3 \\ SO_3H \end{cases} + 4H_2O$$

Zur Darstellung der Mesitylen-benzoylsulfosäure wurde aus Aceton dargestelltes Mesitylen, das bei 162—163° sott, verwandt.

In 30 g dieses Mesitylens wurden bei Wasserbadtemperatur 10 g o-Sulfobenzoësäureanhydrid gelöst. Die Flüssigkeit nahm dabei eine tief violette Farbe an, während die Lösungen des Anhydrids in Benzol, Toluol, m-Xylol und Pseudocumol stets farblos blieben. Bei der Zugabe von Aluminiumchlorid trat eine heftige Reaktion ein und nachdem etwa 20 g Aluminiumchlorid in die Flüssigkeit geschüttet worden waren, wurde das ganze Reaktionsgemisch fest. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade konnte eine Verflüssigung nicht erreicht werden. Erst beim Erhitzen über der freien Flamme bildete die Masse eine grüne Flüssigkeit, wobei teilweise Verharzung eintrat. Durch die übliche Verarbeitung des Reactionsproduktes wurde ein Ammoniumsalz erhalten, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierte. Die geringe Ausbeute, die dieser Versuch augenscheinlich der hohen Reaktionstemperatur wegen ergeben

hatte, veranlasste mich den Versuch unter anderen Bedingungen zu wiederholen. Die folgende Anordnung erwies sich dabei als die geeignetste.

10 g o-Sulfobenzoësäureanhydrid werden in 30 g Mesitylen gelöst. Dazu werden unter Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid allmählich hinzugefügt. Dieses Gemisch wird dann mit 100 g trockenem Schwefelkohlenstoff übergossen. Dabei tritt ein heftiges Aufschäumen unter Salzsäure-Entwickelung ein. Werden nun noch 10 g Aluminiumchlorid zu dem Gemisch geschüttet und die Masse auf dem Wasserbade erhitzt, so ist nach etwa 8 Stunden die Gasentwickelung beendet und das Aluminiumchlorid hat sich in einer am Boden des Gefässes sich ansammelnden dicken Flüssigkeit gelöst. Die flüssige Reaktionsmasse ergiebt nach der Zersetzung mit Eiswasser und Behandlung mit Ammoniak das bereits erwähnte Ammoniumsalz. Die Ausbeute beträgt über 90% der theoretischen.

Von diesem Salze ausgehend wurde durch das Baryumsalz hindurch die freie Säure dargestellt. Diese krystallisiert aus der einigermassen koncentrierten Lösung in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Täfelchen. Beim Erhitzen giebt sie zwischen 100° und 110° vier Moleküle Wasser ab.

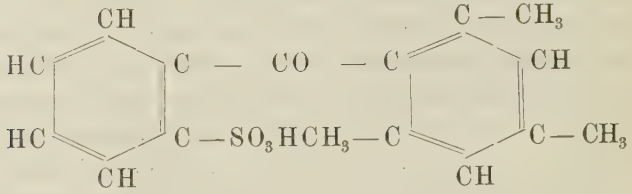
Eine bei 110° ausgeführte Krystallwasserbestimmung der lufttrockenen Säure ergab in 0.3656 g Subst. 0.0702 g H_2O = 4.01 Mol.

Die Elementaranalyse lieferte von
0.2631 g Subst. 0.4936 g CO_2 und
0.1515 g H_2O

ber.	gef.
C 51.03%	51.18%
H 6.43%	6.44%
H_2O 19.15%	19.20%

Die in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure schmilzt bei 98° im Krystallwasser, erstarrt nach dessen Abgabe zu einem weissen Pulver und schmilzt bei 184°.

Aus der Gleichwertigkeit der drei im aromatischen Kern des Mesitylens angeordneten Wasserstoffatome folgt, dass nur eine Mesitylenbenzoyl-o-sulfosäure existiert, der dann die Strukturformel:



zukommt.

Ammoniumsalz

$$C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_2(CH_3)_3\\SO_3NH_4\end{cases}$$

Dieses Salz krystallisiert in perlmutterglänzenden, dünnen Blättchen und ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich. Das aus der Acetonlösung erhaltene Salz schmilzt unzersetzt bei 272°.

Die Elementaranalyse desselben gab von
0.2001 g Subst. 0.4383 g CO_2
und 0.1042 g H_2O.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden von 0.2104 g Subst. 8,6 ccm. N. bei 26° und 746 mm. Luftdruck erhalten.

Eine Carius'sche Schwefelbestimmung lieferte von 0,2664 g Subst. 0.1960 g $BaSO_4$

	ber.	gef.
C	59,77 %	59,75 %
H	5,96 %	5,83 %
N	4,37 %	4,5 %
S	9,98 %	10,12 %

Kaliumsalz.

$$C_6H_4\begin{cases}CO - C_6H_2 - (CH_3)_3\\SO_3K\end{cases}$$

Aus der durch Neutralisation der freien Mesitylen-o-benzoylsulfosäure mit Kalilauge erhaltenen Lösung krystallisiert das Kaliumsalz in monosymmetrischen Täfelchen. Es ist in Wasser und Alkohol nicht sehr leicht löslich, in Äther unlöslich und sintert bei 315°. Sein Schmelzpunkt liegt einige Grade höher.

Eine Kaliumbestimmung gab folgende Zahlen:

0,3782 g Subst. 0,0950 g K_2SO_4

	ber.	gef.
K	11,43%	11,28%

Natriumsalz.

$$C_6H_4\begin{cases} CO - C_6H_2 - (CH_3)_3 \\ SO_3Na \end{cases} + 1H_2O$$

Beim Eindampfen der Lösung von 2.1940 g Ammoniumsalz mit 14,7 ccm. Natronlauge (1 l. = 16,638 g NaOH), konnte das Salz nicht fest erhalten werden. Erst nach dem Einimpfen des Kaliumsalzes krystallisierte das Natriumsalz in weissen Krystallbüscheln. Beim Erhitzen giebt es bei 100° sein Krystallwasser ab und schmilzt bei 171°.

Die Krystallwasserbestimmung des lufttrockenen Salzes wurde bei 110° ausgeführt.

0.4336 g Subst. verloren 0.0239 g = 1.06 Mol. H_2O

0.3166 g Subst. verloren 0.0168 g = 1.02 Mol. H_2O

Bei einer Natriumbestimmung gaben

0.3519 g Subst. 0.0744 g Na_2SO_4.

	ber.	gef.
Na	6.70%	6.86%
H_2O	5.23%	5.51%; 5.31%

Baryumsalz.

$$[\underset{2.\,4.\,6.}{(CH_3)_3}\ \underset{1.}{C_6H_2}\ CO\ C_6H_4\ SO_3]_2Ba + 4H_2O$$

Die Lösungen gleicher Gewichtsmengen des Ammoniumsalzes und von Barythydrat wurden zusammengegossen und so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr nachzuweisen war, und der freie Baryt durch Kohlensäure aus der Lösung

entfernt. Die heisse Flüssigkeit wurde der Krystallisation überlassen, wobei sich das Baryumsalz in Form weisser, seidenglänzender, in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Nadelbüschelchen ausschied. Da dieses Salz nur in heissem Wasser leicht löslich ist, durfte nur mit heissen Lösungen gearbeitet werden. Beim Eingiessen einer klaren konzentrierten Barytlösung in eine gesättigte kalte Lösung des Ammonsalzes fällt das Baryumsalz als weisses Pulver. Das lufttrockene Salz giebt oberhalb 100° vier Moleküle Wasser ab, wie aus folgender bei 105° ausgeführten Bestimmung hervorgeht.

0.3410 g Subst. verloren 0,0300 g = 3,98 Mol. H_2O

Bei 248° sintert das Salz, um bei 252° zu schmelzen.

Das Resultat einer Baryumbestimmung ist:

0.2898 g Subst. gaben 0.0830 g $BaSO_4$.

	ber.	gef.
H_2O	8.84%	8.80%
Ba	16.80%	16.87%

Lebenslauf.

Ich, Carl Krannich, evangelischer Konfession, Sohn des Partikuliers Carl Krannich, wurde am 16. September 1875 zu Zabrze O.-S. geboren. Ich besuchte zuerst die Privatschulen der Herren C. Muche und Dr. Mittelhaus in Breslau, darauf das Realgymnasium „zum heiligen Geist", welches ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um an der hiesigen Universität Naturwissenschaften, insbesondere Chemie zu studieren. Am 11. Mai 1898 bestand ich das Verbandsexamen, am 5. Juni 1901 das Examen rigorosum; seit dem 1. Januar 1901 bin ich Assistent an der agriculturchemischen Versuchsstation der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schlesien.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Ahrens, Ebbinghaus, Franz, Frech, Freudenthal, Gürich, Heydweiller, Hintze, F. W. Küster, Ladenburg, O. E. Meyer, Milch, Poleck, Rosanes, Scholtz.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

I. Eine einfache Erklärung für die Verschiedenheit im Verhalten der o- und p-Oxyazokörper wird gegeben, wenn man die ersteren als Chinonhydrazone, die letzteren dagegen als Phenole ansieht.

II. Durch die neueren Arbeiten ist die Molekulargrösse des Ozons als O_3 sichergestellt.

III. Die Existenz rhombischer Amphibole ist bisher nicht erwiesen.

IV. Neben der Ionenkoncentration scheint mitunter eine Hydratbildung die Reaktionsfähigkeit zu beeinflussen.